# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF



HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

## ABTEILUNG A

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

172. BAND, 5. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1935 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Z. physik. Chem. (A)

Ausgegeben im März 1935

Printed in Germany

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM [illegible]

# Inhalt.



## Bücherschau.



---

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Ernst Cohen* und *A. K. W. van Lieshout*, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. II (Eingegangen am 25. 2. 35.)

*Yrjö Kauko* und *Julius Carlberg*, Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. (Eingegangen am 25. 2. 35.)

---

## Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter bei einem Umfang bis 24 Seiten 100, und von grösseren Arbeiten 50 Gratisseparate, eine grössere Anzahl auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Jena, Drevesstrasse 27, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

# Die physikalisch-chemische Analyse adsorbierter Eiweissmoleküle in der Grenzfläche fest—flüssig.

Von

**Gero Lindau und Richard Rhodius.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 1. 35.)

1. Die Adsorption von Ovalbumin und Gelatine an Quarz gehorcht der Langmuir-Isotherme.

2. Parallel zu den Versuchen mit Quarzpulver wird die Adsorption von Gelatine an Quarzplatten bekannter Oberflächengrösse bestimmt. Aus den bei einer Gleichgewichtskonzentration in beiden Versuchsreihen adsorbierten Gelatinemengen lässt sich die adsorbierende Oberfläche des Quarzpulvers bestimmen.

3. Aus der so ermittelten Pulveroberfläche und dem aus der Langmuir-Isotherme extrapolierten Sättigungswert lässt sich für Eieralbumin im isoelektrischen Punkt (I.P.) die Grösse des Moleküls berechnen. Die gefundenen Werte für die Moleküldimensionen stimmen mit den von Svedberg angegebenen sehr genau überein. Aus der Isotherme lässt sich die Bedeckungsdichte für jede Gleichgewichtskonzentration berechnen.

4. Das adsorbierte Protein wird trotz der Gültigkeit der Isotherme irreversibel gebunden. Lässt man an Quarzpulver aus konzentrierten Proteinlösungen adsorbieren und wäscht das Adsorbat erschöpfend mit Wasser aus, so erhält man zu Ende als adsorbierte Menge irreversibel gebunden den aus der Langmuir-Isotherme errechneten Sättigungswert für die monomolekulare Schicht. Falls in konzentrierten Lösungen überhaupt noch eine oder mehrere weitere Adsorptionsschichten gebildet werden, sind diese reversibel gebunden und verschwinden beim Auswaschen.

5. Das $\zeta$-Potential der Quarzteilchen in Pufferlösung von $p_H$ 4·8 sinkt linear mit zunehmender Bedeckungsdichte mit Eieralbumin von dem Wert für reinen Quarz auf $\zeta = 0$, das bei 100%iger Bedeckung erreicht wird.

6. Wird das $\zeta$-Potential der bei isoelektrischer Reaktion hergestellten Quarz-Albuminadsorbate bei $p_H$ 3 bestimmt, so ergibt sich ebenfalls eine lineare Änderung mit der Bedeckungsdichte. Bei einer Bedeckung von 30% ist jedoch $\zeta$ von der Bedeckungsdichte schon unabhängig. Daraus und aus den Adsorptionssättigungswerten folgt, dass der Platzbedarf der Proteinmoleküle bei $p_H$ 3 etwa drei- bis viermal so gross ist wie im I.P. Entsprechend lässt sich aus einer bei $p_H$ 4·8 vollständig bedeckten Quarzoberfläche rund 50% des Proteins beim Auswaschen mit Puffer vom $p_H$ 3 von der Oberfläche verdrängen.

7. Die Benetzungsgeschwindigkeit der mit Ovalbumin bedeckten Quarzpulver wird gemessen. In der Nähe 50%iger Bedeckung gehen die Adsorbate äusserst schnell vom hydrophilen in den hydrophoben Zustand über. Es wird eine Theorie angegeben, warum die Benetzungsänderungen bei 50%iger Oberflächenbedeckung der Präparate eintreten soll.

8. Im ganzen ergibt sich, dass Aufladung, Molekülgrösse und allgemeines Verhalten des adsorbierten Proteins den entsprechenden Eigenschaften der gelösten Moleküle gleicht, trotz der irreversiblen adsorptiven Bindung des Eiweisses. Das Molekül ragt infolge seiner Grösse merklich aus dem Adsorptionsraum heraus, so dass die der Lösung zugewandten Teile der Wirkung der Adsorptionskräfte nicht mehr unterliegen.

9. Es wird ein Mechanismus für die Volumenänderung der Eiweisse in Abhängigkeit vom $p_H$ angegeben und mit Messungen anderer Autoren verglichen. Der Mechanismus beansprucht qualitative Gültigkeit für alle eiweissähnlichen Moleküle. Demnach sollen die Proteine im I.P. ein dichtes, wasserarmes, in sauren und alkalischen Lösungen hingegen ein lockeres, wasserdurchdrungenes Gefüge haben, wobei die genauen Volumenänderungen von der Morphologie des Proteins abhängig sind.

## Einleitung.

Eiweisstoffe sind vielfach daraufhin untersucht worden, ob ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften nach der Adsorption in die Grenzfläche fest–flüssig verändert sind. Nach den ersten Beobachtungen von Loeb[1]), dass Kollodiumteilchen in Eiweisslösungen die Eigenschaften des Proteins annehmen, wurde später besonders von Freundlich und Abramson[2]) das elektrische Verhalten derartiger Adsorbate genauer untersucht. Sie fanden, dass z. B. die elektrische Aufladung (das $\zeta$-Potential) von Eieralbumin an Quarzpulver eine Abhängigkeit von der Acidität zeigt, die quantitativ übereinstimmt mit der Aufladung des Eieralbumins in Lösung, die von Svedberg und Tiselius[3]) genauer untersucht worden ist. Die $p_H$-Abhängigkeit der Ladung eines an Cellulose adsorbierten Eieralbumins wurde später von Briggs[4]) an Strömungspotentialmessungen verfolgt. Seine Ergebnisse stimmen mit denen von Tiselius und Abramson überein, so dass man daraus auf eine weitgehende Gleichheit des Verhaltens des Ovalbumins an verschiedenen Grenzflächen und in Lösung schliessen kann. Abramson erklärt später[5]) diese Übereinstimmungen damit, dass bei seinen Versuchen eine mehrmolekulare Adsorptionsschicht vorliegt, so dass die äussere Molekellage sich nicht von den Molekülen in Lösung unterscheidet.

Die Adsorption von Eieralbumin an Kollodiummembranen hat Hitchcock[6]) eingehend untersucht. Er fand die Langmuir-Isotherme

---

[1]) Loeb, J., Die Eiweisskörper. Berlin 1924. [2]) Freundlich, H. und Abramson, H. A., Z. physik. Chem. **133** (1928) 53. [3]) Svedberg und Tiselius, A., J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 2272. [4]) Briggs, D. J., J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2358. [5]) Abramson, J. gen. Physiol. **15** (1932) 575. [6]) Hitchcock, D. J., J. gen. Physiol. **8** (1925) 61.

bestätigt. Seine Messungen lassen vermuten, dass die Adsorptionssättigung bei einer einmolekularen Schicht erreicht ist. Den quantitativen Beweis dafür würde man erst erbringen können, wenn man Adsorptionsversuche an einer Oberfläche bekannter Grösse vornehmen könnte. In der Literatur besteht hier eine Lücke, die auszufüllen ein Ziel der vorliegenden Arbeit war. Erst wenn man die bei jeder Eiweisskonzentration adsorbierte Menge Eiweiss und damit die Bedeckungsdichte der Oberfläche kennt, lassen sich die Angaben von ABRAMSON und anderen über das Verhalten von Protein in Grenzflächen quantitativ auswerten. Man wird dann auch die Frage entscheiden können, ob die erste Molekellage der Adsorptionsschicht ein besonderes, vom normalen abweichendes Verhalten zeigt.

Man konnte auch hoffen, die Beobachtungen von FREUNDLICH, ENSLIN und LINDAU[1]), die das Verhalten hydrophiler und hydrophober Pulver gegenüber Eiweisstoffen bezüglich ihrer Benetzbarkeit untersuchten, quantitativ zu erfassen. Sie hatten gefunden, dass die Benetzbarkeit eines hydrophoben Pulvers bei zunehmender Adsorption eines hydrophilen Kolloids in einem sehr engen Konzentrationsbereich sehr stark ansteigt, das Umgekehrte gilt von der Benetzbarkeit hydrophiler Pulver durch ein hydrophobes Kolloid. Hier den quantitativen Zusammenhang mit der Bedeckungsdichte zu finden, wäre zugleich auch für die Frage der Benetzbarkeit und besonders für die Praxis der Flotation von erheblichem Interesse.

Für unsere Versuche wählten wir Eieralbumin. Die Messungen von SVEDBERG[2]) hatten ergeben, dass das Molekül des Eieralbumins weitgehend kugelförmig ist, er konnte ferner den Radius dieser Kugel berechnen. Auch die sonstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften sind soweit untersucht worden, dass Zahlenangaben für Vergleichsmessungen vorlagen. Wir verwandten Eieralbumin Merck, das in bekannter Weise[3]) durch Elektrodialyse gereinigt wurde. In einzelnen Fällen wurde auch Gelatine (eine Handelsgelatine der Firma Stoess in Heidelberg) herangezogen. Als Adsorbens diente Quarzpulver.

## I. Die quantitative Bestimmung der Adsorption von Eieralbumin an Quarzpulver bekannter Oberflächengrösse.

Die Adsorption von Eieralbumin an Quarz ist quantitativ bisher nicht untersucht worden. Aus den Messungen von HITCHCOCK an

[1]) FREUNDLICH, ENSLIN und LINDAU, Kolloid-Beih. **37** (1933) 242. [2]) SVEDBERG, Kolloid-Z. **51** (1930) 10. [3]) Siehe die Monographie von H. P. PRAUSNITZ und J. REITSTÖTTER.

Kollodiummembranen war lediglich die Gültigkeit der LANGMUIR-Isotherme nachgewiesen worden. Der Beweis dafür, dass bei Adsorptionssättigung eine monomolekulare Schicht vorliegt, kann erst erbracht werden, wenn die Oberfläche des Adsorbens bekannt ist. Die Adsorption der Proteine an Grenzflächen erfolgt im allgemeinen irreversibel[1]). Die gleiche Erscheinung hat man bei der Aufnahme von Farbstoffen an Fasern oder an Kohle vielfach beobachtet; sie beruht wohl darauf, dass nach der primären, noch reversiblen Adsorption eine sekundäre Bindung irreversibler Art eintritt. Auch in derartigen Fällen hatte sich die Adsorptionsisotherme stets als gültig erwiesen, so dass in der formalen Behandlung kein Unterschied zu Fällen der reversiblen Adsorption besteht.

## Experimentelle Methodik.

Das als Adsorbens verwandte Quarzpulver wurde durch Schlämmanalyse fraktioniert. Zur Reinigung wurde das Pulver mehrfach in kochendem Königswasser behandelt und danach in destilliertem Wasser wiederholt ausgekocht, bis keine Säure mehr im Waschwasser nachweisbar war. Eine Fraktion mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von etwa 8 $\mu$ wird im folgenden als Pulver II bezeichnet. Ein Pulver I war nicht fraktioniert. Seine mittlere Teilchengrösse kann mit ungefähr 6 $\mu$ angesetzt werden. Die Oberfläche der Pulver wurde unter der Annahme würfelförmiger Teilchen berechnet. Die Fehler einer solchen Schätzung liegen auf der Hand, da man weder mit einer einigermassen gleichartigen Teilchenform wie Teilchengrösse rechnen kann. Die grösste Schwierigkeit bestand darin, die Oberfläche des Quarzpulvers genau zu bestimmen. Die PANETHsche Methode, die sich der Austauschadsorption radioaktiver Substanzen bedient, ist hier nicht anwendbar; die colorimetrische Methode der Adsorption von Methylenblau gab unbefriedigende Resultate. Wir versuchten deshalb das Pulver durch Vergleich mit einer Quarzoberfläche gegebener Grösse zu eichen. Es stand uns zu diesem Zweck durch das Entgegenkommen der Quarzschmelze A. G.[2]) ein Satz Quarzplatten von 15 Stück der Grösse $6 \times 8$ cm zur Verfügung. Die Platten waren gesintert und vollkommen durchsichtig und hatten, da sie unbearbeitet waren, glatte Oberflächen. Bei sorgfältiger Ausmessung ergab sich ihre gesamte Oberfläche zu 1625 cm$^2$. Aus der Isotherme des Eiweisses an den Platten und der am Pulver, die geometrisch ähnlich sein müssen (das Verhältnis der adsorbierten Mengen $a$ bei derselben Gleichgewichtskonzentration $c$ muss gleich dem Verhältnis der Oberflächen sein) sollte sich die Oberfläche des Pulvers errechnen lassen.

Die Gefässe, in denen die Adsorption vorgenommen wurde, waren mit Chromschwefelsäure gereinigt und wurden ebenso wie die verwandten Pipetten mit der jeweils benutzten Eiweisslösung durchspült, damit sich das Adsorptionsgleichgewicht einstellte. Bei den Versuchen mit Quarzpulvern erfolgte die Adsorption in Jenaer Bechergläsern unter langsamem Rühren. Das Volumen der Lösung betrug 100 bis

[1]) SPIEGEL, A., Biochem. Z. **252** (1932) 37. [2]) Für das wir auch an dieser Stelle der Quarzschmelze A. G. danken möchten.

200 cm³, angewandt wurden 5 bis 10 g Quarzpulver, die Adsorptionszeiten waren $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde. Nach DUMMET und BOWDEN[1]) ist das Gleichgewicht in 3 bis 5 Minuten erreicht. Nach der Adsorption wurde das Pulver auf einem Jenaer Glasfilter scharf abgesaugt und im Exsiccator getrocknet.

Da beim Absaugen etwas Gleichgewichtslösung am Pulver bleibt, wurde diese Menge bestimmt und eine entsprechende Korrektur angebracht. 5 g Quarzpulver enthielten 0·64 cm³ Feuchtigkeit nach dem Absaugen. Bei den sehr verdünnten Eiweisslösungen liegt der Stickstoffgehalt dieser Flüssigkeitsmenge meist innerhalb der Fehlergrenzen.

Für die Adsorptionsversuche an Quarzplatten diente ein 1 Literstutzen als Adsorptionsgefäss. Die 15 Platten standen vertikal in einem Glasgerüst in gegenseitigem Abstand von 3 bis 5 mm. Das Glasgerüst samt Platten hing an einem Rührer und rotierte langsam in der Adsorptionsflüssigkeit. Stutzen und Gestell waren durch Ausspülen mit der Lösung vorher ins Adsorptionsgleichgewicht gebracht. Die Quarzplatten wurden in Königswasser, dann mehrfach in destilliertem Wasser ausgekocht.

Es zeigte sich, dass Eieralbumin bei dem zur Gleichgewichtseinstellung erforderlichem Rühren rasch in einem merklichen Umfange koaguliert. Diese Flockenbildung macht eine genaue Bestimmung bei Verwendung der Platten unmöglich, weil es sich hier um ausserordentlich geringe Konzentrationsänderungen infolge der Adsorption handelt. Bei den Versuchen mit Quarzpulver waren die verwendeten Eiweisskonzentrationen und die adsorbierten Mengen soviel grösser, dass die Koagulation innerhalb der Fehlergrenzen blieb. Es empfahl sich daher, die Grösse der Pulveroberfläche gegen die der Platten durch Adsorptionsversuche mit einem nicht koagulablen Eiweiss zu bestimmen. Dazu erschien uns Gelatine am besten geeignet. Trotz der Undefiniertheit der Gelatine bezüglich des Molekulargewichtes ist ihre Verwendung hier unbedenklich, da es sich nur um Relativmessungen handelt. Es wurden also mit Gelatine als Adsorptiv parallel die Isothermen an den Platten und am Pulver bestimmt und aus der bekannten Plattengrösse die Pulveroberfläche bei gleicher Gleichgewichtskonzentration errechnet. Die verwendeten Gelatinelösungen hatten für die Plattenversuche eine Maximalkonzentration von 0·005 %, sie wurden in Parallelbestimmungen auf ihren Stickstoffgehalt analysiert. Um eine merkliche adsorbierende Fläche zu erhalten, wurden die Platten wiederholt (fünfmal) je 15 Minuten in die Lösung eingetaucht und langsam gedreht. Nach jedem Tauchen wurden sie, wie oben beschrieben, gereinigt. Nach der Adsorption wird die Endkonzentration in der Lösung analysiert. Nach jedesmaligem Tauchen ist die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung etwas verändert. Als wahre Gleichgewichtskonzentration wurde daher das Mittel aus Ausgangs- und Endkonzentration angesetzt. Die gewünschten Eiweisskonzentrationen wurden durch Verdünnen konzentrierter Lösungen hergestellt.

### Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.

1 bis 2 g des eiweissbedeckten, getrockneten Quarzpulvers werden in den KJELDAHL-Kolben gebracht, mit einigen Tropfen $CuSO_4$-Lösung, etwas festen $K_2SO_4$ und etwa 3 bis 5 cm³ reiner Schwefelsäure ganz bedeckt und zuerst vorsichtig.

[1]) DUMMET, A. und BOWDEN, P., Proc. Roy. Soc. London 3 (1933) 382.

später über freier Flamme, wie üblich, aufgeschlossen. Der Aufschluss ist innerhalb 1 bis 2 Stunden vollkommen beendet, da meistens nur Eiweissmengen von 1 bis 3 mg vorliegen.

Nach der Vorschrift von BANG wird der alkalisch gemachte Aufschluss mit Wasserdampf in 5 bis 10 cm³ $^1/_{100}$ norm. Schwefelsäure übergetrieben. Die Apparatur wurde vor jeder Bestimmung ausgedämpft. Die überschüssige Schwefelsäure wird mit Natronlauge $^1/_{100}$ norm. (beide Lösungen werden durch Verdünnen von $^1/_{10}$ norm. Lösungen stets frisch hergestellt) zurücktitriert. Als Indikator dient der bei KOLTHOFF[1]) angegebene Mischindikator aus drei Teilen Bromkresolgrün und einem Teil Methylrot (Umschlagspunkt $p_H$ 5·1). Der Umschlag ist auch bei $^1/_{100}$ norm. Säuren sehr scharf: Bei 2 Tropfen (= 0·04 cm³) $^1/_{100}$ norm. Säure geht die Farbe von rot über farblos nach grün. Die Mikrobürette gestattet die Ablesung von 0·01 cm³. Die Schwankungen bei Parallelbestimmungen betrugen meist 0·02 bis 0·04 cm³, entsprechend einer Menge von etwa 0·03 mg Protein. Sämtliche Messungen wurden mindestens einmal, meist mehrfach, reproduziert.

Eine entsprechende Bestimmung des adsorbierten Eiweisses an den Platten lässt sich technisch nicht durchführen. Es wurde deshalb bei den Plattenversuchen die Gleichgewichtslösung analysiert. Zu diesem Zweck werden je 100 cm³ der Lösung im KJELDAHL-Kolben vorsichtig (unter Vermeidung des Schäumens) auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft und dann, wie üblich, weiter behandelt. Es ist ohne weiteres klar, dass dies Verfahren weniger genau ist als die Analyse der Pulver, zumal die Unterschiede zwischen der Ausgangs- und Endkonzentration bei den Plattenversuchen klein sind. Daher wurden die Adsorptionsversuche an den Platten stets mehrfach reproduziert.

## Messergebnisse.

Tabelle 1 gibt eine Versuchsreihe der Adsorption von Gelatine an Quarzpulver wieder. Es bedeutet $c$ die Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (g/100 g Lösung), $a$ die adsorbierte Menge in mg/g Quarzpulver. Die mit einem * versehenen Werte dienten zur Berechnung der Konstanten $\alpha$ und $\beta$ der LANGMUIR-Isotherme:

$$a = \frac{\alpha c}{1 + \beta c}.$$

Tabelle 1. Adsorptionsisotherme Gelatine-Quarzpulver II.
Konstanten: $\alpha = 124·5$. $\beta = 98·1$.

| c % | $a$ exp. zwei Versuchsreihen | | $a$ ber. |
|---|---|---|---|
| 0·001 | — | | 0·63 |
| 0·0028 | *0·92 | 0·94 | (0·93) |
| 0·0055 | 0·94 | 0·95 | 1·07 |
| 0·0069 | 1·10 | 1·09 | 1·10 |
| 0·0109 | *1·15 | 1·18 | (1·16) |
| 0·0144 | 1·22 | 1·22 | 1·19 |
| 0·0208 | 1·37 | 1·28 | 1·22 |
| ∞ | — | | 1·27 |

1) KOLTHOFF, Säure—Basen-Indikatoren 1932. S. 178.

Entsprechende Versuche an dem anderen Quarzpulver und den Quarzplatten sind in Fig. 1, Kurve I und III wiedergegeben. Die Ordinate für die Adsorptionsisotherme von Gelatine an Quarzplatten bedeutet mg pro 5·1625 cm² Oberfläche (vgl. Experimentelle Methodik).

Aus dem Verhältnis der zu gleichen Abszissen gehörenden Ordinaten in Fig. 1, d. h. dem Verhältnis der absorbierten Menge Gelatine an den Platten und an jedem der Pulver bei der gleichen Gleichgewichtskonzentration wurden die Pulveroberflächen berechnet. So ergibt sich für Pulver I eine Oberfläche von: 3650 cm²/g Quarz

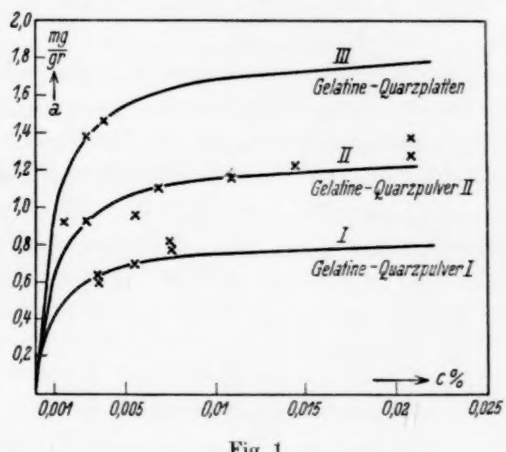



Fig. 1.

(3840 cm²). Pulver II hat eine Oberfläche von: 5570 cm²/g Quarz (2770 cm²). Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die unter Annahme würfelförmiger Teilchen berechneten Oberflächen.

Aus der so gewonnenen Kenntnis der Oberflächengrösse der beiden Quarzpulver wird nunmehr die quantitative Festlegung der Adsorptionsisothermen von Eieralbumin an den Quarzpulvern ermöglicht.

### Adsorption von Eieralbumin an Quarzpulver.

Der Stickstoffgehalt des bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrockneten Eieralbumins wurde bei verschiedenen Präparaten im Mittel zu 15·7 % *N* gefunden. Der von Sörensen[1]) für Eieralbumin gegebene Faktor 6·4 entspricht einem Gehalt von 15·6 % *N*.

---

[1]) Sörensen, S. P. L., Kolloid-Z. **53** (1930) 170, 306.

Als Beispiel einer Versuchsreihe dient Tabelle 2, Fig. 2.

Tabelle 2. Adsorptionsisotherme: Ovalbumin-Quarzpulver II.
Konstanten: $\alpha = 39{\cdot}82$. $\beta = 21{\cdot}15$.

| c % | a exp. | a ber. |
|---|---|---|
| 0·00086 | *0·29 | (0·29) |
| 0·0022 | 0·72 | 0·60 |
| 0·0031 | 0·70 | 0·74 |
| 0·0061 | 1·06 | 1·06 |
| 0·0068 | *1·11 | (1·11) |
| 0·0083 | 1·27 | 1·20 |
| 0·0107 | 1·29 | 1·30 |
| ∞ | — | 1·88 |

Die aus den Messergebnissen errechneten Konstanten der LANGMUIR-Isotherme gestatten die Extrapolation eines Sättigungswertes, der der monomolekularen Bedeckung entspricht. Nach SVEDBERG hat das Eieralbuminmolekül Kugelsymmetrie, der Radius beträgt 21·7 Å, das Molekulargewicht ist 34500. Daraus lässt sich der Platzbedarf von 1 mg Eieralbumin pro cm² bei engster Kugelpackung (MANEGOLD)[1]) berechnen. Danach beansprucht 1 mg eine Fläche von:

**2870 cm².**

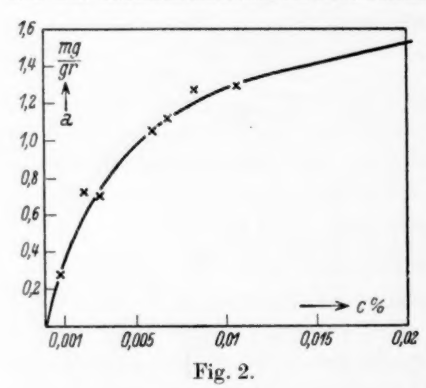


Fig. 2.

Aus den Adsorptionsversuchen mit Gelatine hatte sich als Oberfläche des Quarzpulvers I und II pro g 3650 cm² und 5570 cm² ergeben. Bei Adsorptionssättigung sind adsorbiert an Pulver I: 1·34 mg Albumin pro g Quarz, bei Pulver II entsprechend 1·88 mg/g. Daraus erhält man unter Annahme engster Kugelpackung für die pro g Albumin beanspruchte Fläche: 2720 cm² und 2950 cm².

Die gute Übereinstimmung mit den Daten von SVEDBERG sowie die Anwendbarkeit der Isotherme von LANGMUIR zeigt, dass bei Adsorptionssättigung wirklich eine monomolekulare Adsorptionsschicht entsteht. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung wird später aus kataphoretischen Messungen erbracht werden können.

[1]) MANEGOLD, Kolloid-Z. **56** 142.

Die Dicke der Adsorptionsschicht beträgt bei Verwendung der Daten von SVEDBERG: **43 Å.**

Es wurde schon erwähnt, dass nach allen Erfahrungen die Adsorption der Proteine ein irreversibler Vorgang ist. Man konnte vermuten, dass diese Irreversibilität auf einer besonders festen Bindung der monomolekularen Adsorptionsschicht beruht. Bei der Dicke dieser Schicht ist zu erwarten, dass, wenn überhaupt aus hohen Konzentrationen noch eine weitere Menge adsorbiert wird, diese Schicht bereits so weit ausserhalb der Reichweite der Adsorptionskräfte liegt, dass ihre Bindung wesentlich lockerer und reversibel sein wird. Auch im Falle einer chemischen Bindung der ersten Schicht wäre das gleiche zu vermuten. Es wurde zunächst geprüft, ob bei einer Bedeckungsdichte unterhalb der Sättigung die Adsorption wirklich irreversibel ist. In der Tat gibt ein derartiges Adsorbat bei tagelangem Auswaschen mit destilliertem Wasser kein Eiweiss mehr ab.

Wir liessen auch aus konzentrierteren Lösungen an Quarzpulver adsorbieren und wuschen dann das Adsorbat erschöpfend mit destilliertem Wasser aus. In Tabelle 3 sind die nach dem Auswaschen noch adsorbierten Proteinmengen denen aus der LANGMUIR-Isotherme für die Sättigung errechneten gegenübergestellt.

Tabelle 3. Auswaschversuch.

| Quarzalbuminpulver | Sättigung aus der LANGMUIR-Isotherme in mg | Auswaschungsversuch in mg | Ausgangskonzentration |
|---|---|---|---|
| I | 1·34 | 1·60 | (1·1 % Lösung) |
| II | 1·88 | 1·92 | (0·91 % „ ) |
| Quarzgelatinepulver | | | |
| II | 1·27 | 1·30 | |
| | | 1·38 | (0·1 % „ ) |
| | | 1·31 | |

Es zeigt sich, dass über die für monomolekulare Bedeckung berechnete Menge Eiweiss irreversibel kein weiteres Protein auch aus konzentrierten Lösungen aufgenommen wird. Es ist auch sehr zweifelhaft, ob eine weitergehende reversible Adsorption überhaupt stattfindet. Diese Frage lässt sich experimentell nicht leicht prüfen. Die Auswaschversuche sind zugleich ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Sättigungswerte, die wir oben aus den Isothermen errechnet hatten.

## II. Die Ladung von Quarz-Ovalbuminadsorbaten in Abhängigkeit von der Bedeckungsdichte der Pulver.

Aus der Kenntnis, wieviel Ovalbumin zur Bildung einer monomolekularen Schicht benötigt wird, lässt sich die Frage beantworten, wie das $\zeta$-Potential von Quarz-Ovalbuminadsorbaten sich mit der Belegungsdichte verändert. Die Frage war auch von Freundlich und Abramson gestellt worden. Ihnen fehlte jedoch die Kenntnis der Oberfläche des von ihnen verwandten Quarzpulvers und der jeweils adsorbierten Menge. Ihre Berechnungen der Belegungsdichten sind daher nur als Überschlagsrechnungen zu werten. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass das Adsorbat das Potential des reinen Albumin annimmt, wenn die Belegungsdichte etwa $^1/_{10}$ einer monomolekularen Schicht beträgt[1]), während Abramson in einer späteren Arbeit[2]) eine zweimolekulare Schicht annimmt.

Genauere Messungen an anderen Stoffen stammen von Frumkin[3]). Er mass zuerst mit Hilfe der Luftelektrode das Potential in der Grenzfläche flüssig—gasförmig in Abhängigkeit von der zunehmenden Bedeckung dieser Grenzfläche mit einer Adsorptionsschicht von Äthyloleat, Myristin- und Oleinsäure. Er findet eine lineare Änderung dieses Potentials mit der Belegungsdichte.

Wir bestimmten die Abhängigkeit des $\zeta$-Potentials von der adsorbierten Menge, indem wir Quarzalbuminadsorbate bekannter Belegungsdichte in Essigsäure ($HA$)-Natriumacetat ($NaA$)-Puffer einer Acidität von $p_H$ 4·8 suspendierten und die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit (K.W.) in der Kammer massen.

Zur Messung wurde die aus einem Stück bestehende Kammer in senkrechter Anordnung verwendet. Ihre Handhabung und experimentelle Prüfung ist inzwischen an anderer Stelle mitgeteilt worden[4]).

### Experimentelle Ausführung der Kataphoreseversuche.

Die ausgedämpfte Kammer wird zur Messung mit einer verdünnten Suspension des Quarzpulvers in Wasser oder Puffer gefüllt. Nachdem die Strömungen aufgehört haben, was bei Thermokonstanz in wenigen Minuten eintritt, kann gemessen werden. Da die Suspensionen in der senkrechten Kataphoresekammer lebhaft dauernd strömen, wenn man nicht für Thermokonstanz sorgt, wird die Kammer

---

1) Freundlich, H. und Abramson, H. A., Z. physik. Chem. **133** (1928) 53.
2) Abramson, H. A., J. gen. Physiol. **15** (1932) 575. 3) Frumkin, A., Z. physik. Chem. **116** (1925) 485. 4) Enslin, O., Lindau, G. und Rhodius, R., Kolloid-Z. **70** (1935) 189.

mit Asbestschnur wärmeisoliert und die Messungen in einem nahezu thermokonstanten Raum (Kellerraum) ausgeführt. Spannung und Länge des zurückgelegten Weges werden so gewählt, dass die Messzeiten etwa 10 Sekunden betragen. Die Zeit wurde auf dem Chronometerband registriert. Jedes Teilchen liessen wir in beiden Richtungen wandern durch Umpolen der Elektroden. Es wird in drei Kammertiefen: $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{5}$ gemessen und aus den Werten von $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ nach der SMOLUCHOWSKIschen Formel die wahre Wanderungsgeschwindigkeit berechnet und mit der in $\frac{1}{5}$ Kammertiefe verglichen. Die Schwankungen der Geschwindigkeiten zwischen den einzelnen Quarzteilchen sind stark, maximal etwa 20 bis 30%. Das rührt hauptsächlich von der Form der Teilchen her. So kann man häufig beobachten, dass die wandernden Teilchen drehende Bewegungen ausführen. Diese Abhängigkeit von der Teilchenform, die von DEBYE und HÜCKEL in ihren Ansätzen berücksichtigt wurde, steht in Widerspruch zu den Beobachtungen von ABRAMSON und MICHAELIS[1]), die an Teilchen verschiedener Grösse und Gestalt konstante KW. fanden. Die Schwankungen bei ABRAMSON betragen rund 5%, während wir bei zahlreichen Versuchsreihen (etwa 2000 Einzelmessungen) immer Abweichungen von etwa 20% erhielten. Wie wir schon in einer früheren Arbeit fanden[2]), ist es in der Tat nicht sicher, ob die K.W. von der Teilchenform ganz unabhängig ist. Man kann diesen Einfluss durch Messungen an vielen Teilchen statistisch beseitigen. In jeder Kammertiefe wurden 10 bis 20 Einzelmessungen gemacht und hieraus erhält man einen gemessenen Wert für $V$ (Mittel aus 10 bis 20 Einzelmessungen in $\frac{1}{5}$ Kammertiefe) und einen, nach der SMOLUCHOWSKIschen Formel aus den Kammertiefen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ berechneten. Die Schwankungen zwischen $V$ gemessen und $V$ berechnet, liegen meistens unterhalb 10% und lassen sich innerhalb dieser Fehlergrenze reproduzieren. Bei wenig geladenen Pulvern erhöhen sich die Schwierigkeiten, besonders da die Spannung nicht genügend gesteigert werden kann, denn oberhalb einer kritischen Stromdichte tritt Erwärmung und damit verbunden thermisches Strömen der Quarzteilchen ein.

Es wurden teils die üblichen $Cu/CuSO_4$—Agar-Elektroden, teils polarisierbare $Pt$-Elektroden verwandt. Bei letzteren wurde das Potentialgefälle mit Hilfselektroden in Kompensationsschaltung gemessen. Im allgemeinen stimmen die nach beiden Methoden gemessenen Werte in Gegenwart des Puffers gut überein, ein störender Einfluss des $SO_4^{2-}$ aus den Elektroden macht sich anscheinend nur bei positiv geladenen Adsorbaten und in sehr elektrolytarmen Lösungen geltend. Die Schwankungen der Endwerte liegen unterhalb 10%, meist bei 5%.

Die Kataphorese von Quarzpulvern in $NaA-HA$-Puffer, wurde auch von DUMMET und BOWDEN[3]) bestimmt. Sie verwendeten polarisierbare $Pt$-Elektroden, ohne die Polarisation in der Berechnung zu berücksichtigen. Bei Korrektur dieses Fehlers stimmen ihre Ergebnisse mit unseren Messungen an reinem Quarz überein.

---

[1]) Z. B.: ABRAMSON und MICHAELIS, J. gen. Physiol. **12** (1929) 587.
[2]) ENSLIN, O., LINDAU, G. und RHODIUS, R., loc. cit. [3]) DUMMET und BOWDEN, loc. cit.

**Die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit von Quarzpulvern in Abhängigkeit von der Bedeckung mit Ovalbumin.**

Die folgenden Messungen der K.W. von Quarz-Ovalbuminadsorbaten wurden in $HA-Na\bar{A}$-Puffer vom $p_H$ 4·8 ausgeführt. Die Konzentration des Puffers (etwa $m/300$) entsprach einer gemessenen Stromstärke von 0·24 mA. Die Oberflächenbedeckung der Quarzteilchen mit Ovalbumin lag zwischen 0 und 60%. $V$ bedeutet die Geschwindigkeit der Quarzteilchen. Tabelle 4, Fig. 3, Kurve I.

Tabelle 4.

| Elektrode | % Bedeckung | $V$ relativ | | $V$ Mittel relative Zahlen | $V\mu$/sec/$V$/cm |
|---|---|---|---|---|---|
| $CuSO_4$-Agar | 0 | | | 11·8 | −2·8 |
| $Pt$ . . . . | 0 | | | 9·6 | −2·97 |
| $CuSO_4$-Agar | 15·4 | 20·2 | 20·1 ber. | 20 | −2·36 |
| | | 20·0 | 18·9 „ | | |
| $Pt$ . . . . | 15·4 | 8·9 | 8·3 „ | 8·8 | −2·48 |
| | | 8·8 | | | |
| $CuSO_4$-Agar | 25·5 | 18·0 | 17·7 „ | 17 | −2·0 |
| | | 14·5 | 18·0 „ | | |
| | | 15 | 18·9 „ | | |
| $CuSO_4$-Agar | 37·2 | 12·1 | 11·6 „ | 12·2 | −1·44 |
| | | 12·4 | 9·1 „ | | |
| $Pt$ . . . . | 37·2 | 5·3 | 6·0 „ | 6·0 | −1·69 |
| | | 7·1 | | | |
| $CuSO_4$-Agar | 59 | 8·2 | 7·1 „ | 7·6 | −0·9 |

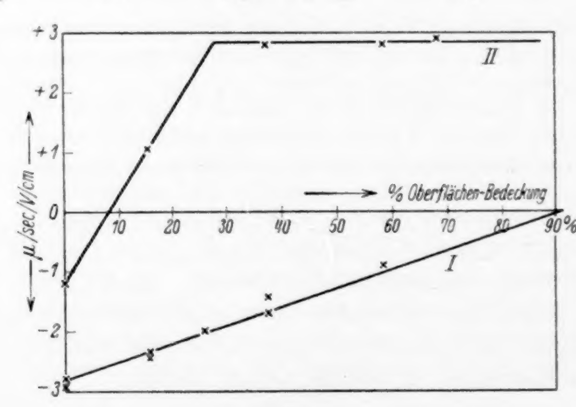



Fig. 3.

Man erhält innerhalb der Fehlergrenzen eine Gerade, die bei 91%iger Bedeckung die Wanderungsgeschwindigkeit des Ovalbumin

bei $p_H$ 4·8 ($V = 0$) erreicht. Als 100 %ige Bedeckung wurde der Wert aus der Adsorptionsisotherme gleich 1·88 mg/g (Pulver II) angenommen. Die Abweichung liegt nahe an der Fehlergrenze, doch ist es immerhin möglich, dass die lineare Funktion bei den höchsten Bedeckungen, wo die Beeinflussung der Eiweissmoleküle untereinander nicht mehr zu vernachlässigen sein wird, nicht exakt zutrifft. Die Versuche führen also zu dem gleichen Ergebnis bezüglich der Geradlinigkeit wie die FRUMKINS (loc. cit.). Aus der Tatsache, dass die Funktion $\zeta$/Bedeckungsdichte bei $\zeta = 0$ zu einer Bedeckung von 91 % führt, darf man den Schluss ziehen, dass der Quarz die Ladung des adsorbierten Eiweisses annimmt, wenn eine vollständige, monomolekulare Bedeckung vorliegt.

Zum Schluss sei nochmals die zur Ausbildung der monomolekularen Schicht benötigten Eiweissmengen, die auf verschiedenen Wegen erhalten wurden, für 1 g des Quarzpulver II verglichen:

1·94 mg berechnet aus den SVEDBERGschen Molekülangaben für engste Kugelpackung.

1·88 mg extrapoliert aus der Adsorptionsisotherme.

1·92 mg Sättigungswert nach dem Auswaschversuch.

1·71 mg kataphoretisch bestimmt aus der Gerade $\zeta$/%ige Bedeckung.

## III. Die bei Sättigung adsorbierte Menge Ovalbumin in Abhängigkeit von der Acidität der Lösung.

### Die Deformation des Proteinmoleküls.

Die charakteristische Abhängigkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Proteine von der Acidität der Lösung (im Stabilitätsbereich) wird darauf zurückgeführt, dass an den Molekülen selbst reversible Vorgänge eintreten, die zu einer Änderung der Ladung und wohl auch der scheinbaren Grösse des Moleküls führen. Die Viscosität erreicht im isoelektrischen Punkt (I.P.) ein Minimum und steigt im sauren wie im alkalischen Gebiet stark bis zu einem Maximum an. Dagegen ist die adsorbierte Menge Eiweiss im I.P. maximal. Beide Beobachtungen weisen auf ein Volumenminimum des Moleküls im I.P. Auch an der Grenzfläche flüssig–flüssig wurde von PRZYLECKI und GRYNBERG[1]) in der Nähe des I.P. ein Adsorptionsmaximum gefunden. Im Gegensatz zu diesen unter sich übereinstimmenden Beobachtungen

[1]) v. PRZYLECKI, ST. J. und GRYNBERG, M. Z., Biochem. Z. **270** (1934) 203.

fanden Gorter, van Ormondt und Dom[1]), dass die Ausbreitung von Eieralbumin an der Grenzfläche flüssig—gasförmig im I.P. ein scharfes Maximum hat und nach beiden Seiten zu einem Minimum abfällt. Demnach wäre der Platzbedarf eines Proteinmolekül im I.P. maximal, während die obigen Beobachtungen das Gegenteil zeigen.

Unsere Versuche ergaben eine neue Möglichkeit, das Verhalten des Eiweisses bei $p_H$-Änderung zu prüfen. Wir massen die Änderung der Ladung von Quarz-Albuminadsorbaten mit unvollständig ausgebildeter Adsorptionsschicht bei veränderter Acidität. Es wurden die bei $p_H$ 4·8 gemessenen Quarz-Albuminpräparate verwandt, deren $\zeta$ jetzt in einer Pufferlösung vom $p_H$ 3·3 (verdünnte Essigsäure) gemessen wurde. Das Ergebnis der Messungen zeigt die Kurve II in Fig. 3.

Die als Bedeckung gegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die Belegungsdichten, die aus der Adsorptionsisotherme errechnet wurden. Wir überzeugten uns im gesonderten Versuch, dass bei Änderung der Acidität kein Eiweiss aus der noch unvollständig ausgebildeten Schicht in die Lösung übertrat. Ein mit 15·4% Eiweiss bedecktes Quarzpulver enthielt 0·29 mg/g, eine Menge, die sich auch nach eintägigem Auswaschen mit Wasser oder $HA$ ($p_H$ etwa 3) nicht änderte.

Die Kurve zeigt einen deutlichen Knick. Nach anfänglich geradlinigem Anstieg der Ladung mit der Belegung wird oberhalb einer Bedeckung von etwa 28%, die Ladung von der weiteren Bedeckungszunahme unabhängig, d. h. das Teilchen verhält sich schon bei 28%iger Belegung, als wenn eine vollständige Adsorptionsschicht ausgebildet wäre. Die K.W. betrug bei Sättigung $+2·85\ \mu/\text{sec}/V/\text{cm}$, in Übereinstimmung mit entsprechenden Messungen von Howitt und Prideaux[2]) an 1%igem Goldsol-Eieralbumin bei $p_H$ 3·3, die $+2·7\ \mu/\text{sec}/V/\text{cm}$ angeben. Man muss aus diesen Versuchen schliessen, dass Eieralbumin bei $p_H$ 3·3 einen Platzbedarf hat, der etwa das drei- bis vierfache desjenigen bei $p_H$ 4·8 beträgt.

Nach Hitchcock (loc. cit.) adsorbieren Kollodiummembranen im I.P. etwa die 2·5fache Menge wie bei $p_H$ 3 und $p_H$ 10. Unterhalb $p_H$ 3 steigt die Adsorption wieder, weil Aggregierung der Ovalbuminmoleküle eintritt (Svedberg). Ettisch, Domontowitsch und Mutzen-

[1]) Gorter, van Ormondt und Dom, Proc. Acad. Amsterdam **35** (1932) 1.
[2]) Howitt, F. O. und Prideaux, E. B. R., Proc. Roy. Soc. London (B) **112** (1932) 24.

BECHER[1]) erhielten ähnliche Resultate. Eine weitere Bestätigung für die Ergebnisse unserer kataphoretischen Versuche suchten wir durch direkte Bestimmung der Adsorptionssättigung bei verschiedenem $p_H$ zu gewinnen. Wie oben beschrieben, liessen wir aus etwa 1%iger Lösung bei $p_H$ 3·19 sowie $p_H$ 11 an Quarz adsorbieren und wuschen erschöpfend mit verdünnten Pufferlösungen gleicher Acidität nach. Im I.P. wurde ein Adsorptionsmaximum gefunden mit 1·92 mg/g, bei $p_H$ 3·19 hingegen 0·44 mg/g und bei $p_H$ 11 0·14 mg/g. Im I.P. hätte also mehr als das vierfache Gewicht Eiweiss auf der Grenzfläche Platz, wie bei $p_H$ 3·19 oder, da bei Sättigung eine monomolekulare Schicht ausgebildet wird, soll das Eiweissmolekül bei $p_H$ 3·19 etwa das vierfache Volumen des Moleküls im I.P. haben. Dieser Sättigungswert 0·44 mg/g steht mit dem kataphoretisch extrapolierten bei $p_H$ 3·3 : 0·52 mg/g recht gut im Einklang.

Die bei $p_H$ 4·8 zu 15·4% bedeckte Quarzoberfläche erschien bei $p_H$ 3·3 so, als wäre eine 56%ige Bedeckung vorhanden. Eine zu 27% bedeckte Oberfläche verhält sich bei $p_H$ 3·3 wie 100% bedeckt. Bei höherer Belegungsdichte muss man erwarten, dass mit dem Übergang zu $p_H$ 3·3 ein Teil der Proteinmoleküle infolge des erhöhten Platzbedarfes eine Verdrängung aus der Grenzfläche erleidet. Es handelt sich also um zwei ganz verschiedene Vorgänge, ob man ein bei $p_H$ 4·8 teilweise bedecktes Ovalbumin-Quarzpulver oder ein bei $p_H$ 4·8 100%ig bedecktes nunmehr bei $p_H$ 3 auswäscht. Im Falle des teilweise bedeckten Pulvers hat das Eiweiss Platz zur zweidimensionalen Ausdehnung, während bei 100%ig bedecktem Pulver nur der Weg in die Lösung freibleibt. So wird man verstehen, dass im ersten Falle das Eiweiss am Quarz bleibt, im zweiten Falle hingegen desorbiert. Obgleich bei $p_H$ 4·8 die Adsorption bis zur monomolekularen Schicht irreversibel verläuft, sollte man beim Auswaschen eines bei $p_H$ 4·8 100%ig bedeckten Pulvers mit einer Lösung von $p_H$ 3·3 einen merklichen Teil des Proteins noch entfernen können. Das ist tatsächlich der Fall. Es wurde ein 100%ig bedecktes, bei $p_H$ 4·8 frisch hergestelltes Präparat zu einem Teil mit einer Lösung von $p_H$ 4·8 und ein anderer Teil mit $H\bar{A}$ von $p_H$ 3·16 weitergewaschen. Beide Pulver waren am Ende gleich lange Zeit ausgewaschen worden. Die Analyse ergab:

1·92 mg/g für das isoelektrisch,
1·16 „ für das sauer gewaschene Pulver.

Ein Teil des Eiweisses war von der Grenzfläche verdrängt worden, doch lange nicht so viel, als der monomolekularen Schicht bei $p_H$ 3·3 (0·44 mg/g) entspricht. Dieser Unterschied dürfte wohl auf die sekundäre, irreversible Bindung des adsorbierten Proteins zurückzuführen sein.

Nach ETTISCH ist das Adsorptionsmaximum der Proteine im I.P. derart zu erklären, dass deren Affinität zum Lösungsmittel dort

[1]) ETTISCH, DOMONTOWITSCH und MUTZENBECHER, Naturwiss. 18 (1930) 447.

minimal ist und daher die Arbeit, die das Eiweissmolekül in die Grenzfläche überführt, dort geringer ist als in den benachbarten $p_H$-Bereichen. Zwangloser erscheint uns nach den beschriebenen Versuchen die folgende Vorstellung: Bei maximaler Adsorption im I.P. lässt sich die monomolekulare Adsorptionsschicht aus Eiweissmolekülen in dichtester Kugelpackung aufbauen, d. h. aber, dass zwischen den Eiweissmolekülen in der Adsorptionsschicht keine abstossende Kräfte auftreten (Ladungsminimum). Im Zustand der elektrischen Aufladung dagegen treten die abstossenden Kräfte zwischen den stark genäherten Molekülen in Wirkung und führen zwangläufig zu einem erhöhten Raumbedarf des Eiweissmoleküls. Aus den Auswaschversuchen folgt, dass diese abstossenden Kräfte die Adsorptionskräfte überwiegen und dass das Adsorptionsmaximum stets durch diese Wechselwirkung entscheidend bestimmt wird. Eine Möglichkeit, diese Wirkung aus Änderungen im Bau des Moleküls zu erklären, wird später erörtert werden.

Unsere Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Messungen von Gorter und Mitarbeitern (loc. cit.) an Proteinfilmen, während sie sich mit den obenerwähnten Beobachtungen anderer Autoren decken. Von A. H. Hughes und E. K. Rideal[1]) wird die Richtigkeit der Gorterschen Versuche bezweifelt, denn sie halten es für möglich, dass nur ein Teil des auf die Oberfläche der Pufferlösungen aufgebrachten Eiweisses in der Grenzfläche bleibt. Zocher und Stiebel[2]) fanden ausserdem, dass die Filme der Proteine auf Wasser viele Unstetigkeiten aufweisen, während Filme auf Lösungen von $p_H$ 1 vollkommen homogen sind. Nun scheint es nach den Ultrazentrifugemessungen von Svedberg[3]) sehr wahrscheinlich, dass die verschiedenen Proteine bei $p_H$ 1 in kleinere Bruchstücke zerfallen, besonders, wenn zur Einstellung des Spreitungsgleichgewichtes 10 bis 30 Minuten benötigt werden. Vielleicht kann man diese abnorm dünnen Filme von etwa 10 Å Dicke, die Proteine vom Molekulargewicht 34000 bis 208000 nach Angaben von Gorter und Grendel[4]) bilden sollen, daraus erklären, dass lediglich die Eiweissbruchstücke an der Oberfläche adsorbiert werden.

## IV. Die Benetzbarkeit von Quarz-Albuminadsorbaten in Abhängigkeit von der Bedeckungsdichte.

Freundlich, Enslin und Lindau (loc. cit.) hatten die Benetzungsgeschwindigkeit hydrophiler und hydrophober Pulver bei zunehmender Bedeckung mit Stoffen anderer Benetzbarkeit unter-

---

[1]) Hughes, A. H. und Rideal, E. K., Proc. Roy. Soc. London **137** (1932) 62.
[2]) Zocher und Stiebel, Z. physik. Chem. (A) **147** (1930) 401. [3]) Svedberg in Pauli-Valkó „Kolloidchemie der Eiweisskörper" 1933. S. 201. [4]) Gorter und Grendel, Proc. Acad. Amsterdam **32** (1929) 770.

sucht. Dabei hatte sich gezeigt, dass bei der Adsorption eines hydrophilen Stoffes an einer hydrophoben Grenzfläche der Übergang von schlechter zu guter Benetzbarkeit in einem sehr schmalen Intervall der angewandten Konzentration des hydrophilen Stoffes eintritt. Das Entsprechende gilt für die Behandlung eines hydrophilen Pulvers mit einem hydrophoben Stoff. Bei mit Gelatine präparierten Realgarpulvern vermuteten sie, dass eine vollständige Hydrophilie des Adsorbates schon unterhalb einer vollständigen Bedeckung mit dem Kolloid eintritt, ohne eine quantitative Beziehung zwischen der Bedeckungsdichte und der Benetzbarkeit angeben zu können. Sie nahmen an, dass der Übergang zur völligen Benetzbarkeit bei Adsorption aus Lösungen in dem schmalen Konzentrationsintervall von $10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ % in der gleichen Zone eintritt, in der auch das $\zeta$-Potential der Adsorbate gleich dem des Eiweisses in der Lösung wird. Diesen Zusammenhang nachzuprüfen erschien deswegen besonders lohnend, weil man in der Messung der Benetzbarkeit eine besonders einfache Methode zur Ermittelung von Belegungsdichten der Pulveroberflächen gewinnen könnte.

Es wurde deshalb die Zeitabhängigkeit der Imbibition von Quarz-Albuminpulvern mit Wasser bei bekannter Ovalbuminbedeckung in dem von FREUNDLICH, ENSLIN und LINDAU beschriebenen Apparat gemessen.

Da die im Endzustand aufgenommene Flüssigkeitsmenge von Faktoren abhängt, die mit der Benetzbarkeit nichts zu tun haben, wählten wir zum Vergleich der erhaltenen Resultate diejenigen Zeiten, nach denen eine Flüssigkeitsmenge von 0·15 cm³ aufgenommen ist. Dieser Wert wurde gewählt, weil die beobachteten Zeiten bei schwer wie bei leicht benetzbaren Pulvern dann noch bequem vergleichbar bleiben.

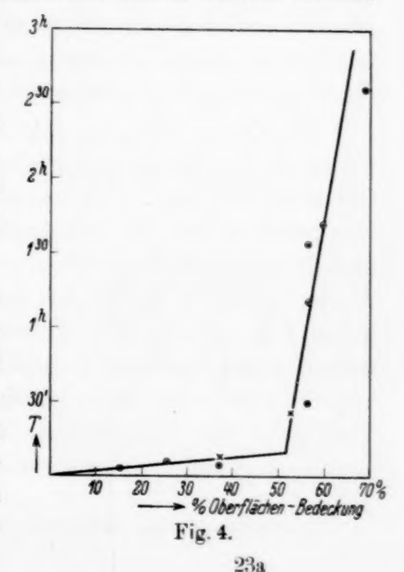


Fig. 4.

Die Fig. 4 zeigt die Abhängigkeit der Imbibitionszeit von der Bedeckungsdichte des Quarzpulvers. Es könnte überraschen, dass die Benetzbarkeit mit zunehmender Bedeckung stark abnimmt, obwohl das Eieralbumin zu den hydrophilen Kolloiden gerechnet werden muss. Die Hydra-

tation des Eieralbumins in Lösung ist allerdings wesentlich geringer als z. B. die der Gelatine, wie schon aus den verschiedenen Viscositäten äquivalenter Lösungen hervorgeht. Die Benetzungsgeschwindigkeit ist ein Mass für die Affinität zwischen Protein und der benetzenden Flüssigkeit. Nach den Vorstellungen von PRZYLECKI und GRYNBERG[1]) bestimmt das Verhältnis von hydrophilen, polaren Gruppen zu hydrophoben nichtpolaren Gruppen in erster Annäherung die Verwandtschaft des Proteins zum Wasser. So hat in der Tat Gelatine nach E. WALDSCHMIDT-LEITZ einen wesentlich grösseren Gehalt hydrophiler Bausteine als Ovalbumin und die meisten anderen Proteine. Vielleicht hängt die Hydrophobie des adsorbierten Albumins damit zusammen, vielleicht wird auch von dem adsorbierten Protein eine dünne Gashaut hartnäckig festgehalten, die die Benetzung verhindert, wie das aus zahlreichen Beispielen ähnlicher Art bekannt ist.

Die Benetzungszeit $T$ (0·15 cm³) der Quarzalbuminpulver steigt linear mit der Oberflächenbedeckung bis zu einem $T$ von 8′ bei 50%iger Bedeckung. Oberhalb dieses Grenzwertes steigen die Benetzungszeiten sehr stark an. Das zu 69% bedeckte Pulver wird nicht mehr vollständig benetzt, es stellt sich vielmehr ein Gleichgewicht ein, das über 3 Wochen konstant blieb. Dadurch wird verständlich, dass FREUNDLICH, ENSLIN und LINDAU bei den mit Ovalbumin präparierten hydrophoben Realgarpulvern fast keine Änderung der Hydrophobie fanden, während das Pulver beim Zusatz geringer Mengen Gelatine sofort benetzt wird. Mit Ovalbumin bedeckte Eisenoxydpulver waren gleichfalls sehr hydrophob. Mit Gelatine bedeckte Quarzpulver sind naturgemäss sehr hydrophil.

Die Kurve zeigt, dass ein sehr plötzlicher Übergang vom hydrophilen zum hydrophoben Zustand bei etwa 50%iger Bedeckung der Oberfläche eintritt. Das steht im Gegensatz zu der Meinung von FREUNDLICH, ENSLIN und LINDAU; eine Symbasie zwischen Benetzbarkeit und $\zeta$-Potential ist nicht vorhanden. Die kritische Belegungsdichte von 50% findet sich auch in anderen Systemen wieder. So geben FREUNDLICH und Mitarbeiter an, dass Kristallviolett-Quarzpulver völlig hydrophob werden, wenn etwa 60% der Oberfläche bedeckt sind. Der Wert beruht allerdings auf einer Schätzung der Oberfläche des verwendeten Quarzpulvers, gibt aber sicher eine ungefähre richtige Vorstellung.

[1]) PRZYLECKI und GRYNBERG, loc. cit.

Die kritische Bedeckung wird dann erreicht sein, wenn die adsorbierte Substanz die Oberfläche in irgendwie zusammenhängender Fläche bedeckt. Ähnlich einer Emulsion, bei der je nach den Konzentrationsverhältnissen ein Übergang der dispersen in die geschlossene Phase eintreten kann, wird man sich hier vorzustellen haben, dass die anfangs getrennt vorhandenen Teilgebiete der adsorbierten Substanz sich mit steigender Bedeckung schliesslich vereinen und dann eine kohärente Schicht des Adsorptives vorliegt, in der noch unbedeckte Flecken des Adsorbens verteilt sind. Da es sich hierbei lediglich um das Verhältnis der Flächengrösse von hydrophilen zu hydrophoben Anteilen handelt, wird man, wenn die Adsorption regellos, statistisch stattfindet, damit rechnen können, dass bei etwa 50 %iger Bedeckung ein Zustand in den anderen übergeht.

Man konnte daher versuchen, die Benetzungskurve auch dadurch zu gewinnen, dass man ein weitgehend bedecktes Pulver mit Anteilen eines ovalbuminfreien Pulvers vermischte. Aus der Gesamtoberfläche und dem gesamten vorhandenen Albumin würde sich die jeweilige Bedeckungsdichte berechnen lassen. Käme es, wie oben angenommen wurde, nur auf das Verhältnis bedeckter zu unbedeckter Fläche an, so müssten die $T$-Werte dieser Mischpulver mit den $T$-Werten übereinstimmen, die man bei homogenen Quarzpulvern gleicher Bedeckungsdichte ermittelt. Drei derartige Mischpulver, deren Zusammensetzung im folgenden angegeben ist, wurden hergestellt. Tabelle 5 enthält die gemessenen $T$-Werte, die zugleich in Fig. 4 als Kreuze eingetragen sind.

Tabelle 5.

| Zusammensetzung der Mischpulver | % Bedeckung | $T$ 0·15 cm³ |
|---|---|---|
| 0·66 g Quarzalbumin (1·06 mg/g) | | |
| 0·353 g Quarzpulver rein | | |
| 1·013 g | 37 | 7′ |
| 0·548 g Quarzalbumin (1·29 mg/g) | | |
| 0·452 g Quarzpulver rein | | |
| 1·000 g | 37 | 7′ |
| 0·80 g Quarzalbumin (1·29 mg/g) | | |
| 0·24 g Quarzpulver rein | | |
| 1·04 g | 53 | 25·5′ |

Die erwartete Übereinstimmung besteht vollständig, man kann darin einen Beweis für die Richtigkeit der oben über die Benetzung entwickelten geometrischen Vorstellungen erblicken. Diese Befunde erscheinen für die Frage der Benetzung bei Flotationsvorgängen, bei denen es ja auch stets auf den Übergang vom hydrophoben zum hydrophilen Zustand ankommt, von wesentlicher Bedeutung.

Wir bestimmten schliesslich die nach völliger Benetzung von 1 g Quarzpulver aufgenommene Flüssigkeitsmenge in Abhängigkeit von der Bedeckungsdichte des Quarzes mit Ovalbumin. Die Endwerte liessen sich nicht genau reproduzieren, weil es unmöglich war, die Pulver ganz gleichartig in den Apparat zu bringen. Immerhin lassen die Versuche deutlich erkennen, dass das aufgenommene Wasservolumen angenähert proportional der Bedeckungsdichte zunimmt. Eine Quellung des adsorbierten Proteins kann diese Steigerung (z. B. 0·16 $cm^3$ Wasserzunahme bei 1·06 mg Ovalbuminzunahme) nicht erklären. Vielmehr ist anzunehmen, dass die Packungsdichte des Pulvers sich mit steigendem Eiweissgehalt ändert, wobei die Ladung der Teilchen die entscheidende Rolle spielt. Das Verhalten entspricht vollkommen dem von sedimentierenden Pulvern, es sollte also die Packungsdichte mit abnehmender Ladung abnehmen und damit die aufgenommene Flüssigkeitsmenge ansteigen, übereinstimmend mit unseren experimentellen Beobachtungen. Einen ganz analogen Zusammenhang hatten FREUNDLICH und LINDAU[1]) bei den Sedimentvolumina von Quarz in Proteinlösungen verschiedener Acidität beobachtet, und daraus die Lage des I.P. des Proteins bestimmt. Eine genauere Untersuchung dieser interessanten Zusammenhänge steht noch aus. Da das $\zeta$-Potential bei 100 %iger Bedeckung konstant wird, hätte man hier ein einfaches Verfahren, die Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht zu ermitteln.

## V. Theoretische Schlussfolgerungen über das Verhalten der Proteinmoleküle im adsorbierten Zustand und in Lösung.

Die Angaben der Literatur gestatten nicht, eindeutig zu entscheiden, ob die Eigenschaften des Proteinmoleküls in der Grenzfläche merklich verändert sind. ABRAMSON[2]) scheint in seinen späteren Arbeiten eine derartige Veränderung für wahrscheinlich zu halten, wenn er zur Erklärung seiner $\zeta$-Potentialmessungen eine mehrmoleku-

---

[1]) FREUNDLICH, H. und LINDAU, G., Biochem. Z. **234** (1931) 170. [2]) ABRAMSON, J. gen. Physiol. **15** (1932) 575.

lare Schicht annimmt. Unsere Versuche haben den eindeutigen Beweis dafür erbracht, dass man mit einer mehrfachen Molekülschicht niemals rechnen kann. Immer wird höchstens eine monomolekulare Schicht angelagert, trotzdem zeigt sich, dass die Eigenschaften dieser Schicht weitgehend übereinstimmen mit denen der gelösten Proteinmoleküle. So ist z. B. der I.P. und die $p_H$-Abhängigkeit der Aufladung gleich der der gelösten Moleküle. Das Volumen der Ovalbuminmoleküle in der Grenzschicht, wie es sich aus der adsorbierten Menge berechnen lässt, stimmt im I.P. mit dem Volumen überein, welches SVEDBERG für die in Lösung befindlichen Moleküle berechnete. Sogar die Volumenänderungen der gelösten Moleküle, auf die man im sauren wie alkalischen Gebiet auf Grund der Viscositätsmessungen geschlossen hat, treten in völlig gleicher Art an adsorbierten Molekülen auf. Der Beweis quantitativer Übereinstimmung allerdings ist durch unsere Versuche noch nicht erbracht. Andererseits konnten wir erneut zeigen, dass die Adsorption stets irreversibel verläuft, dass also das adsorbierte Molekül unter der Wirkung sehr erheblicher Kräfte steht. Es ist offenbar ein Widerspruch zwischen der Tatsache, dass einerseits das Eiweiss irreversibel adsorbiert ist, also auch an der Oberfläche wahrscheinlich verändert ist, während es sich andererseits nach aussen (Kataphorese) verhält wie Eiweiss in Lösung.

Wir halten die folgende theoretische Erklärung für die wahrscheinlichste: Das Ovalbuminmolekül hat einen Durchmesser von etwa 43 Å, das ist eine Grösse, die diejenige normaler Moleküle, mit denen man hauptsächlich Adsorptionsversuche angestellt hat, ganz wesentlich übertrifft. Die Reichweite der Adsorptionskräfte ist nach neueren Vorstellungen zwar von merklicher Grösse, jedoch fällt das Adsorptionspotential ganz ausserordentlich stark mit der Entfernung von der Wand ab, mit der dritten Potenz des Wandabstandes[1]).

---

[1]) Anmerkung: Auf Grund einer atomtheoretischen Deutung der Adsorptionskräfte von LONDON und POLANYI wurde später von KALLMANN und WILLSTÄTTER, ferner von RUBIN in bisher nicht veröffentlichten Arbeiten die Kräfte zwischen einer Wand (Adsorbens) und Molekeln kolloider Grösse (Kugel) berechnet. Man kann aus ihren Ergebnissen die Bindungskraft der monomolekularen Schicht und einer zweiten Schicht in Relativzahlen berechnen und die Bindungskräfte beider Schichten vergleichen unter den vereinfachenden Annahmen, dass die erste adsorbierte Schicht das Feld der Adsorptionskräfte nicht verzerrt, und dass es sich um unpolarisierbare Moleküle handelt. Da die Bindungskraft im Abstand 0 von der Wand unendlich gross wird, muss man die engstmögliche Näherung der Moleküle an die Wand in die Gleichung einsetzen. Wir nahmen hierfür Abstände an, die denen chemischer

Frazer[1]) konnte auf optischem Wege die Dicke der Adsorptionsschicht von Wasserdampf, sowie Methylalkoholdampf an Glasoberflächen bestimmen. Sie ergab sich zu 3 Å bzw. 9 Å. Nun zeigt sich, dass die Reichweite der Adsorptionskräfte nicht wesentlich grösser ist, als etwa einer derartigen Schicht entspricht. Die Bindung von Molekülen, deren Durchmesser wesentlich grösser ist als die Reichweite der Adsorptionskraft, kann daher nur an der dem Adsorbens zugewandten Stelle des Moleküls stattfinden. Es kann diese Bindung natürlich mehr oder weniger fest, d. h. die Adsorption reversibel oder irreversibel sein. Wesentlich ist jedoch, dass das Molekül mit einem Teil aus dem Adsorptionsraum hinausragt, mit diesem Teil also keiner äusseren Kraftwirkung mehr unterliegt. Wenn das Molekül, wie im Falle des Ovalbumin, symmetrisch gebaut ist, so wird der dem Adsorbens zugewandte Teil sich in seiner Struktur von dem nach aussen ragenden Teil nicht unterscheiden. Die Feldwirkung hat also auf die Eigenschaften des adsorbierten Moleküls, die man nur an dem nach aussen ragenden Teil prüft, keinen Einfluss. Damit wird verständlich, dass trotz irreversibler Adsorption das adsorbierte Eiweiss die gleichen Eigenschaften hat, wie das in Lösung.

Es erklärt sich daraus auch die Tatsache, dass bei Adsorptionssättigung die Schicht stets monomolekular ist, denn die Anziehungskräfte zwischen den adsorbierten und gelösten Molekülen sind ja gleich denen in der Lösung. Ein derartiges Verhalten sollten demnach sämtliche Moleküle zeigen, die bei merklicher Grösse einen weitgehend symmetrischen Bau aufweisen. Asymmetrische Moleküle werden polar adsorbiert und können daher durch die orientierte Lagerung leicht eine weitere Molekellage anlagern, wie das besonders bei den fettsauren Molekülen bekannt ist (Kallmann und Kreidl)[2]).

Bindungen entsprechen, also Grössen zwischen 1 bis 5 Å. Unter dieser Annahme wäre die erste Schicht der Ovalbuminmoleküle ($r = 22$ Å) 47fach stärker gebunden als die zweite Schicht, entsprechend einem engsten Abstand von 1 Å bzw. 10fach stärker gebunden als die zweite Schicht bei 5 Å Minimalabstand vom Adsorbens. Andererseits würde die erste Schicht eines Kugelmoleküls von $r = 2$ Å nur 1·7- (Engstabstand 5 Å) bis 4·7-(Engstabstand 1 Å) mal stärker gebunden sein, als die zweite Schicht. Daraus wird der Unterschied ersichtlich, welcher zwischen der Adsorption von Molekülen normaler Grösse und Molekülen kolloider Dimensionen besteht. Während bei kolloiden Molekülen die Ausbildung einer zweiten Schicht recht unwahrscheinlich ist, treten bei kleinen Molekülen nur geringe Änderungen der Adsorptionskraft auf und lassen mehrmolekulare Schichten zu.

[1]) Frazer, J. H., Physic. Rev. **33** (1928) 97. [2]) Kallmann und Kreidl, Z. physik. Chem. **159** (1932) 322.

Eine besondere Erörterung erfordern die Messungen über den Raumbedarf der Ovalbuminmoleküle in der Grenzfläche bei Aciditäten jenseits des I.P. Nach dem Gesagten ist man berechtigt, die Eigenschaften der an der Grenzfläche adsorbierten Moleküle (Kataphorese, Adsorption) mit denen der gelösten Moleküle, besonders der Viscosität, in Beziehung zu bringen. In beiden Fällen zwingen die Beobachtungen zu dem Schluss, dass mit der Entfernung vom I.P. das Volumen des Moleküls ansteigt. Schon andere Autoren versuchten, diese Volumenänderung innermolekular zu deuten.

Nach MARK und MEYER[1]) sind im I.P. die $NH_2$- und $COOH$-Gruppen des Eiweissmoleküls einander weitgehend genähert, eine Deformation, die die einfache $C—C$- und $C—N$-Bindung erlaubt. Im I.P. ist das Molekül ein kompliziertes Knäuel. Bei Aufladung entfernen sich die $NH_2$- und $COOH$-Gruppen voneinander und die Ketten werden mehr oder weniger stark abgespreizt. Das zwischen diesen Gruppen eingelagerte Wasser ist weitgehend blockiert. Ähnlich sprechen sich G. ETTISCH und G. V. SCHULZ[2]) in einer Arbeit über die Viscosität des Caseins aus: Bei $p_H$-Änderungen und Salzzusätzen finde eine Dehnung des Moleküls statt. Nebenvalenzketten würden von Hauptvalenzketten abgeklappt, infolge elektrostatischer Abstossung. Überschreitet die Dehnung einen kritischen Wert, so beginnt der irreversible Abbau (Sekundärreaktion).

Unsere Beobachtungen zwingen zu ähnlichen Schlüssen. Im folgenden sei daher der Versuch gemacht, einen möglichen Mechanismus dieser innermolekularen Vorgänge in schematischer Form darzustellen, der zugleich unsere experimentellen Befunde befriedigend wiedergibt:

Im I.P. muss das nach aussen neutral erscheinende Molekül eine gleiche Anzahl positiv und negativ geladener Gruppen enthalten. Nach der Zwitterionentheorie sind die Gruppen weitgehend dissoziiert, aber einander genähert oder sogar komplex gebunden:

$$\begin{array}{ccc} R & \text{———————} & R \\ | & & | \\ O=C-O & & HNH_2 \end{array}$$

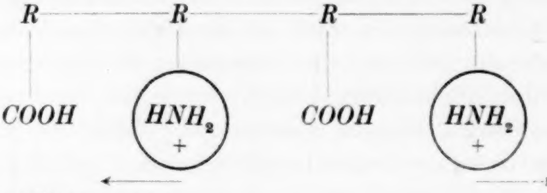
Die $NH_2$- und $COOH$-Köpfe der langen Seitenketten sind die Orte der normalen $p_H$-unabhängigen Wasserbindung (H. H. WEBER)[3]).

[1]) MARK, H. und MEYER, K. H., Der Aufbau hochpol. org. Naturstoffe 1930. S. 232. [2]) ETTISCH, G. und SCHULZ, G. V., Biochem. Z. **239** (1931) 48. [3]) WEBER, H. H., Biochem. Z. **204** (1929) 215; **218** (1930) 1.

Der Raum zwischen den Ketten ist infolge der Näherung der Köpfe stark verkleinert und enthält daher wenig oder gar kein Wasser. Das Molekül hat also kleinstes Volumen oder grösste Dichte. Die VAN DER WAALSsche Kraft des Moleküls wird im I.P. auf den kleinsten Raum konzentriert und daher maximal. Das Verschwinden der elektrischen Abstossungskräfte zusammen mit dem stärkeren VAN DER WAALSschen Kraftfeld bewirkt eine Instabilität der Eiweissmoleküle im I.P., die bis zur Flockung führen kann. Übereinstimmend damit ergibt sich im I.P.:

1. Minimum der Stabilität.
2. Minimum der Viscosität.
3. Minimale Bindungskraft für Elektrolyte.
4. Minimum der Gelquellung.
5. Minimaler Raumbedarf bei der Adsorption.

Im sauren Gebiet wird mit steigender $[H^+]$ die Dissoziation der $COOH$-Gruppen zurückgedrängt und es überwiegen die $NH_2H^+$-Gruppen, deren Dissoziation begünstigt ist. Man hat also ein positiv geladenes Eiweiss, dem etwa folgendes Schema entspricht:




polare Abstossung.

Die stark dissoziierten $NH_2$-Gruppen stossen einander ab und schaffen dadurch Raum zwischen den Ketten, in den nunmehr Wasser durch VAN DER WAALSsche Kräfte aufgenommen und blockiert werden kann. Das Gesamtvolumen nimmt durch diese Spreizung der Ketten stark zu, auf das zwei- bis fünffache je nach der Morphologie des Moleküls. Das Volumen ist vom Ladungszustand abhängig. Bei zu starker elektrostatischer Abstossung wird das Molekül an schwachen Stellen zerbrechen.

Im basischen Gebiet ist ein analoges Verhalten des hier negativ geladenen Moleküls zu erwarten. Für diese Auffassung sprechen:

1. Grosse Stabilität in sauren und alkalischen Lösungen, da das Molekül am wasserreichsten ist, einsinnige Ladung und geringste Dichte hat.

2. Maximum der Viscosität.
3. Maximum der Gelquellung.
4. Maximaler Raumbedarf bei der Adsorption.

Solche Volumenveränderungen bei variiertem $p_H$ sind ganz allgemein dann zu erwarten, wenn im Molekül lange Seitenketten vorhanden sind, deren polare Endgruppen eine Veränderung der elektrostischen anziehenden bzw. abstossenden Kräfte erfahren, wenn sich die Acidität ändert. Besonders auffällig wird diese Erscheinung bei amphoteren hochmolekularen Stoffen.

Durch unsere Auffassung würde der krasse Gegensatz zwischen PAULIS Hydratationstheorie[1]) und den Befunden von H. H. WEBER, der keine Änderung der Hydratation mit der Ionisation nachweisen kann, überflüssig werden. Nach PAULI ist das Verhalten der Viscosität bei verschiedenen $p_H$ nur durch eine polare Hydrathülle zu erklären: Im I.P. könne ein „flaches, dichtes, aber nicht weitreichendes Hydratationsfeld" ausgebildet werden, während in aufgeladenem Zustand ein „lockeres, weitreichendes Hydratationsfeld" entstände. „Während sich die Hydratationsenergie in den beiden Fällen nicht sehr unterscheiden muss, kann die verschiedene Hydratationstopik zu sehr verschiedenen Viscositätseffekten führen." Allerdings gibt PAULI dieser Auffassung auch nur den Wert einer zu prüfenden Anregung.

**Vergleich unserer Anschauungen mit Messungen der Hydratation, Viscosität und Quellung.**

Zur Prüfung des oben dargestellten Mechanismus sollen für das Ovalbumin die Messungen anderer Autoren untereinander und mit den unserigen verglichen werden.

Tabelle 6. Volumen und Radius des Ovalbuminmoleküls im I. P.

| $r$ cm | Volumen cm³ | g/cm² | Autor |
|---|---|---|---|
| $2{\cdot}17 \cdot 10^{-7}$ | $0{\cdot}43 \cdot 10^{-19}$ | $3{\cdot}49 \cdot 10^{-7}$ | SVEDBERG: Ultrazentrifuge |
| $2{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$ | $0{\cdot}48 \cdot 10^{-19}$ | $3{\cdot}22 \cdot 10^{-7}$ | PAULI und FRISCH: Viscosität |
| | | $3{\cdot}39 \cdot 10^{-7}$ | RHODIUS: Adsorptionsisotherme |
| | $0{\cdot}46 \cdot 10^{-19}$ | | WEBER und SÖRENSEN: Volumenberechnung. |

Der Radius und das Volumen wurden aus Messungen der Viscosität, aus Sedimentationsmessungen mit der Ultrazentrifuge und aus Adsorptionsmessungen berechnet und stimmen trotz der Verschiedenheit der Methodik gut miteinander überein.

[1]) PAULI-VALKÒ, Kolloidchemie der Eiweisskörper. S. 263f.

Die letzte Volumenangabe der Tabelle berechneten wir aus dem Trockenvolumen des Eiweisses (spez. Gew. 1·3 nach CHICK und MARTIN)[1]) plus dem gebundenen Hydratwasser, das von SÖRENSEN und H. H. WEBER zu 33% des Trockenvolumens angegeben wird. Das Eiweiss scheint im I.P. recht genau additiv aus diesen beiden Faktoren zu bestehen, da nur eine etwa 10%ige Abweichung von den aus anderen Daten berechneten Volumen vorhanden ist.

Auch im sauren und alkalischen Gebiet findet unsere Auffassung qualitativ vollkommene Bestätigung. Das lehrt Tabelle 7. In ihr werden die nach verschiedenen Methoden berechneten Volumen des Eiweissmoleküls in saurer und alkalischer Lösung miteinander verglichen.

Tabelle 7.

| $p_H$ | $r$ cm | Volumen cm³ | Volumen Faktor | Autor |
|---|---|---|---|---|
| 4·8 | $2{\cdot}26 \cdot 10^{-7}$ | $0{\cdot}69 \cdot 10^{-19}$ | 1 | PAULI und FRISCH: Viscosität. |
| 2 | $3{\cdot}19 \cdot 10^{-7}$ | $1{\cdot}37 \cdot 10^{-19}$ | 2 | PAULI und FRISCH: Viscosität. |
| 3 | | | 2·5 | HITCHCOCK: Adsorption. |
| 3·3 | | | 3·6 | RHODIUS: Kataphorese. |
| 12·3 | | | 3·7 | PAULI und FRISCH: Viscosität. |

Falls das Volumen des Eiweisses im I.P. gleich 1 ist, so erhält man für saures Eiweiss 2- bis 3·6fache Ausdehnung, für alkalisches 3·7fache Ausdehnung.

Während PAULI sich scheinbar das Eiweiss als ziemlich dichte Kugel vorstellt, die von einer Hydrathülle verschiedener „Topik" umgeben ist, wird nach unseren Anschauungen das Molekül je nach dem Ladungszustand mehr oder weniger gelockert unter erheblicher Einlagerung von Wasser. Dass aufgeladene Moleküle, in denen das Wasser noch Eigenbewegung, Lösefähigkeit hat, in Lösungen die gleiche Viscosität hervorrufen, wie eine Kugel vom gleichen Volumen, berechnete W. KUHN[2]) für ein lockeres Kugelsystem. Sein Kugelsystem setzte sich aus 400 kleinen Kugeln ($r = 10^{-6}$ cm) zusammen, die im Abstand von $2{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ cm zueinander standen und derart eine Kugelpackung mit einem Aussenradius $r = 10^{-4}$ cm bildete. Die Quellung dieses Modells betrug das 2000fache des Volumens der Trockensubstanz. Dieses Kugelsystem verhielt sich bezüglich der Viscosität wie eine massive Kugel mit dem $r = 10^{-4}$ cm.

---

[1]) CHICK und MARTIN, Kolloid-Z. **12** (1913) 69. [2]) KUHN, W., Kolloid-Z. **62**, 269.

Ob beim Eiweissmolekül nicht auch ein Donnan-Gleichgewicht der Motor der Lockerung des Moleküls sein kann, müsste noch geprüft werden. Es erscheint durchaus nicht unwahrscheinlich; dafür spricht besonders der Einfluss der lyotropen Reihe auf die Viscosität. Die Voraussetzungen für die Einstellung eines Donnan-Gleichgewichtes sind gegeben, doch erscheint das schon vorliegende Material für die verschiedenen Eiweisse zu gering, um quantitative Berechnungen durchzuführen.

Wie allgemein eine Volumenänderung der Eiweissmoleküle jenseits des I.P. auftritt, zeigt die folgende Übersicht in Tabelle 8. Es handelt sich um Viscositätsmessungen von Pauli und Blank[1]). Die Faktoren bedeuten, wieviel grösser das Volumen des Moleküls ist im Verhältnis zu dem des isoelektrischen Moleküls. Leider sind die $p_H$ nur die der Ausgangslösungen.

Tabelle 8.

| Stoff | $p_H$ | Faktor |
|---|---|---|
| 1% Ovalbumin . . . . . . . | 2 | 2 |
| | 12·3 | 3·7 |
| 0·88% Serumalbumin . . . | 2 | 4 |
| | 12·4 | 3·8 4·1 |
| 0·51% Glutin . . . . . . . . | 2·3 | 5 |
| | 11·7 | 3·4 |
| 1·55% Glutin . . . . . . . . | 1·8 | 2·5 |
| | 11·7 | 2 |
| Gelatine[2]) . . . . . . . . . . | 2 | 2—5 |
| | 11 | 2—5 |
| 1% Pseudoglobulin . . . . . | 1·8 | 5·5 |
| | 12·5 | 4·5 |
| 2·37% Hämoglobin . . . . . | 11·7 | 8·7 |
| | 12·7 | 5 |

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Oktober 1932 bis 15. März 1934 im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, noch einmal an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Freundlich für sein ständiges liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit zu danken.

[1]) Pauli und Blank: Pauli-Valkò, Kolloidchemie der Eiweisskörper 1933. S. 268. [2]) Gelatine an Kollodium: Hitchcock loc. cit. Adsorption von Gelatine an Kohle: Hauge, S. M. und Willamann, J. J., J. of Ind. and eng. Chem. **19** (1927) 943.

# Der Kathodenfilm bei der Elektrolyse $CrO_4$-haltiger Lösungen.

Von

**Erich Müller und Wilhelm Stein.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 2. 35.)

Gold und Platin überziehen sich bei kathodischer Polarisation, unedlere Metalle beim blossen stromlosen Eintauchen in Bichromatlösung mit einem unsichtbaren Film, dessen Vorhandensein sich dadurch erweisen lässt, dass er das Festhaften eines elektrolytisch aus Cyanidlösung auf ihnen erzeugten Silberniederschlages verhindert.

Vor 35 Jahren fand der eine von uns[1]), dass bei der Elektrolyse von Lösungen der Hypochlorite deren normalerweise an der Kathode stattfindende Reduktion zu Chlorid völlig unterbunden wird, wenn sie eine kleine Menge Kaliumchromat enthalten. Weitere Untersuchungen[2]) liessen keinen Zweifel, dass die Wirkung des letzteren darin besteht, dass bei seiner Reduktion ein Diaphragma erzeugt wird, welches die Kathode überzieht und die reduzierbaren Stoffe hindert an diese heranzudringen. Es wurde damals schon die Vermutung ausgesprochen und näher begründet, dass dieses Diaphragma aus schwer löslichem chromsaurem Chromoxyd bestehe, dessen einzelne Moleküle derart gerichtet sind, dass ihr basischer Bestandteil (das Chromoxyd) nach der Kathode, ihr saurer (das $CrO_4$) nach der Anode zu gelegen ist.

Es konnte dann weiter gezeigt werden, dass ein Zusatz von Chromat ganz allgemein bei der elektrolytischen Herstellung von Oxydationsprodukten als Reduktionsschutz verwendet werden kann, so bei der Erzeugung von Perjodaten[3]) und von überschwefelsauren Salzen[4]).

Viel später hat dann dieses Diaphragma eine besondere Bedeutung erlangt bei der elektrolytischen Verchromung aus wässerigen Chromsäurelösungen. Denn es wird heute wohl allgemein angenommen, dass es dabei eine massgebliche Rolle spielt. Insonderheit die Tatsache, dass bei der Elektrolyse der reinsten Chromsäure[5]) an einer Platinkathode praktisch keinerlei Reduktion zu bemerken ist, ist ohne Annahme eines Reduktionsschutzes nicht zu erklären. Indessen ist es

[1]) Müller, E., Z. Elektrochem. **5** (1899) 469; **8** (1902) 909. [2]) Müller, E., Z. Elektrochem. **7** (1901) 398. [3]) Müller, E., Z. Elektrochem. **7** (1901) 509; **10** (1904) 49. [4]) Müller, E., Z. Elektrochem. **8** (1902) 231. [5]) Kleffner, Z. Elektrochem. **29** (1923) 488. Müller, E., Z. Elektrochem. **32** (1926) 399.

bisher noch nicht gelungen, einen anderen Beweis für das Vorhandensein eines solchen Diaphragmas, eines Kathodenfilms, zu erbringen als eben den, dass die Reduktion unterbunden ist. Mit dem Auge sichtbare Veränderungen treten erst auf, wenn die Kathode in Chromsäurelösungen zu Potentialen polarisiert wird, die das Wasserstoffpotential wesentlich übersteigen[1]).

Der Film muss aber schon weit vorher gebildet werden, weil andernfalls die stark depolarisierende Wirkung der Chromsäure ein Erreichen des Wasserstoffpotentials ohne deren vorherige Reduktion gar nicht gestatten würde. Aber weder mit dem bewaffneten Auge noch röntgenographisch ist irgend etwas festzustellen.

Wir haben nun einen besonderen Weg gefunden, um die Veränderung, welche ein Platin- oder Goldblech bei der kathodischen Polarisation in Lösungen, die $CrO_4$ enthalten, erfährt, direkt sichtbar zu machen.

Wenn man ein sauber gereinigtes Platinblech in einem Silberbad (25 g Silber, 12 g Kaliumcyanid, 40 g Kaliumcarbonat im Liter) kathodisch ($D_K = 0{\cdot}5$ A/dm$^2$) polarisiert, so zieht das Silber gleichmässig auf und man kann den Niederschlag mit einer rotierenden Metalldrahtbürste, wie es in der Galvanotechnik üblich ist, bearbeiten, ohne dass er sich von seiner Unterlage löst. Wenn man aber das Blech zuvor nur 1 Minute in einer Lösung von Bichromat zur einen Hälfte kathodisch bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert und nun nach reichlichem Waschen in dem Silberbad 5 Minuten versilbert, so reisst beim Bürsten der Niederschlag auf der Hälfte ab, die in Bichromatlösung vorpolarisiert wurde.

Bild 2 zeigt ein solches Blech nach dem Bürsten. Die Fläche *abcd* war in Bichromatlösung kathodisch vorpolarisiert, die andere nicht.

Noch schöner lassen sich die Verhältnisse an einem Goldblech demonstrieren wegen seiner vom Silber verschiedenen Farbe. Setzt man ein solches, das zur einen Hälfte in Bichromatlösung kathodisch vorpolarisiert war, in dem Silberbade als Kathode dem Strom aus, so sieht man, wie das Silber sich zunächst ausschliesslich an der n i c h t vorpolarisierten Hälfte abscheidet, während die vorpolarisierte zunächst frei bleibt.

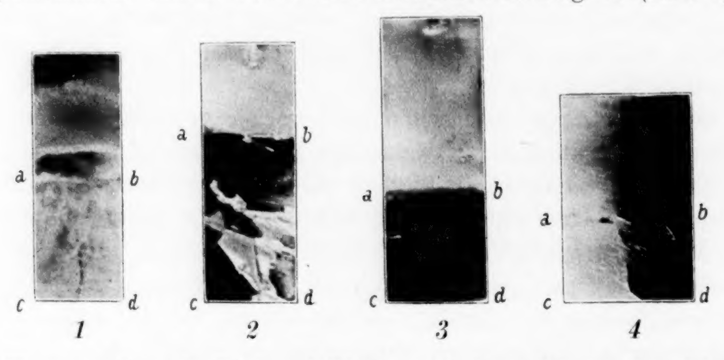
Bild 3 zeigt ein solches Blech.

Lässt man den Strom im Silberbade länger andauern, so überzieht sich auch der zunächst freigebliebene Teil von den Rändern beginnend; aber wenn man den Silberniederschlag nicht zu dick

---

[1]) Müller, E. und Ekwall, Per, Z. Elektrochem. **35** (1929) 84.

werden lässt, erkennt man noch deutlich einen Unterschied der beiden Silberüberzüge (Bild 1), und beim Bürsten reisst wieder der auf der vorpolarisierten Hälfte befindliche Silberniederschlag ab (Bild 4).




Etwas anders als Gold und Platin verhalten sich unedlere Metalle, wie Silber, Kupfer, Messing usw. Auch sie können durch kathodische Polarisation in Bichromatlösung in derselben Weise geändert werden, aber diese Polarisation ist hier zur Filmbildung nicht unbedingt nötig. Es genügt, sie ohne Strom kurze Zeit in die Bichromatlösung nur einzutauchen, um sie unfähig zu machen, einen elektrolytischen Silberüberzug festhaftend anzunehmen. Beim Gold und Platin genügt das blosse Eintauchen in Bichromatlösung allein nicht, wohl aber, wenn man sie zuvor in einer indifferenten Lösung von Schwefelsäure oder Natronlauge kathodisch polarisiert und abwäscht. Der dabei aufgenommene Wasserstoff genügt dann, die Reduktion des Chromates und die Filmbildung beim unmittelbar folgenden Eintauchen in Bichromatlösung herbeizuführen.

Die Erklärung ist leicht zu geben. Die unedleren Metalle reagieren rein chemisch und reduzieren das Bichromat zu einem filmbildenden chromsauren Metalloxyd, während die edlen das nicht tun und daher zur Filmbildung der kathodischen Polarisation bedürfen. Diese Erklärung wurde schon zur Deutung des exzeptionellen Verhaltens von Kohlekathoden bei der elektrolytischen Reduktion der Chromsäure herangezogen[1]).

Bei gewissen Metallen kann man den Film noch in anderer Weise sichtbar machen. Taucht man ein Kupfer- oder Silberblech zur Hälfte in eine Bichromatlösung und nach dem Abspülen in eine mässig verdünnte Lösung von Natriumpolysulfid, so bildet sich bei Einhaltung

[1]) Müller, E., Z. Elektrochem. **40** (1934) 330.

einer nicht allzulangen Eintauchzeit nur an dem filmfreien Teil schwarzes Sulfid. Daraus folgt, dass man das Silber und auch andere weniger edle Metalle durch einen solchen Film widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse machen kann, was bei der bekannten Schwärzung silberner Gegenstände technisch von Bedeutung ist. Das Überziehen mit einem Schutzfilm durch Eintauchen in Bichromatlösung ist bereits bekannt (DRP 572342, Kl. 48 der Gruppe 402). Eine gleichzeitige kathodische Polarisation könnte aber von Vorteil sein hinsichtlich der Sicherheit des Erfolges, und weil dabei das zu schützende Metall selber nicht, wie beim blossen Eintauchen, zur Filmbildung mit herangezogen wird.

Die Möglichkeit, auch bei edlen Metallen, an denen sich durch blosses Eintauchen in Chromatlösungen kein Film bildet, diesen durch kathodische Polarisation zu erzeugen, hat natürlich keine praktische Bedeutung als Schutz, da diese eines solchen nicht bedürfen.

Wenn der Schluss, den wir aus unseren Versuchen gezogen haben, dass ein bei der Elektrolyse $CrO_4$-haltiger Lösungen auf der Kathode gebildeter Film das Festhaften eines elektrolytischen Silberniederschlages verhindert, bündig sein soll, so musste festgestellt werden, ob eine blosse Beladung von Gold oder Platin in einem indifferenten Elektrolyten mit Wasserstoff durch Elektrolyse nicht an und für sich schon auf das elektrolytische Aufziehen des Silberniederschlages von Einfluss sei.

Dahin zielende Versuche haben gezeigt, dass Gold und Platin sich festhaftend mit Silber überziehen lassen, auch wenn man sie zuvor in 2 norm. $NaOH$ längere Zeit kathodisch bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert hat. Sie erfahren also dadurch k e i n e Änderung. Auch wird das Gold bei vorheriger elektrolytischer Wasserstoffbeladung in 2 norm. $H_2SO_4$ nicht verändert, während das Platin dadurch ein wenig beeinflusst wird, insofern, als der nach dieser Behandlung erzeugte Silberüberzug beim Bürsten an wenigen Stellen gelockert wird.

Wir haben dann noch Versuche angestellt, um die Widerstandsfähigkeit des Filmes gegen verschiedene Säuren kennenzulernen. Es wurde dabei so verfahren, dass gleiche Platin- oder Goldbleche auf ihrer ganzen Fläche eine gleiche Zeit bei gleicher Stromdichte in der Bichromatlösung kathodisch polarisiert wurden. Sie wurden dann zur einen Hälfte nach gutem Waschen in eine Säurelösung getaucht. Dabei wurde die Natur der Säure, deren Konzentration, die Zeit der Einwirkung und die Temperatur variiert. Darauf wurden sie nach

dem Abwaschen gleichstark versilbert und danach gebürstet. Wurde dabei der Silberniederschlag auch an der mit Säure behandelten Hälfte abgerissen, so war das ein Zeichen dafür, dass der Film der Einwirkung der Säure widerstanden hatte.

Quantitative Ergebnisse konnten dabei nicht erzielt werden, da nicht objektiv zu ermitteln ist, wie leicht der Silberüberzug durch Bürsten zu entfernen ist, wenn er einmal nicht festhaftet. Nur soviel konnte festgestellt werden, dass alle Säuren den Film lösen, wenn ihrer Einwirkung genügend Zeit gelassen wird. Einer kürzeren Reaktionsdauer vermag dagegen der Film mehr oder weniger gut standzuhalten, je nach der Natur und Stärke der Säure. In 2 norm. $HCl$ löst sich der Film in 5 Minuten, in 0·1 norm. $HCl$ in dieser Zeit noch nicht, während ihn 2 norm. $H_2SO_4$ in 10 Minuten noch nicht völlig zu entfernen vermag. Essig- und Phosphorsäure vermögen selbst bei einer Konzentration von 40% den Film in 5 Minuten noch nicht zu lösen, während dieses bei norm. $HClO_4$ fast restlos der Fall ist. Bei 30%iger Chromsäure ohne und mit $1^1/_2$% $H_2SO_4$ war nach 5 Minuten eine Veränderung des Filmes nicht zu bemerken.

Bei einem Versuch beobachteten wir, dass ein mit dem Film überzogenes Goldblech beim Verweilen in einer 2 norm. $H_2SO_4$-Lösung über 2 Minuten noch überzogen war, nicht aber, wenn ein gleich überzogenes Goldblech 2 Minuten in der 2 norm. $H_2SO_4$ bis zur Wasserstoffentwicklung polarisiert war. Dies spricht für die vielfach ausgesprochene Behauptung, dass die Säure den Film zu lösen vermag, wenn ihr Anion mit dem $H^+$-Ion elektrostatisch in die Poren des Filmes einbezogen wird.

Dass es sich dabei nicht um eine mechanische, durch die Wasserstoffentwicklung bewirkte Zerstörung des Filmes handelt, geht daraus hervor, dass der Film erhalten bleibt, wenn man ein mit ihm überzogenes Goldblech in verdünnter Natronlauge bis zur Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert. Hier fehlt das Säureanion, welches mit dem $H^+$-Ion einbezogen und so den Film lösen könnte.

Es hat übrigens den Anschein, dass dem Film eine verschiedene Zusammensetzung zukommt, wenn man ihn einmal in neutraler oder alkalischer Chromatlösung auf der Kathode erzeugt, ein andermal in Bichromat- oder in Chromsäurelösung, denn im ersten Fall ist sein Widerstand gegen Säuren geringer.

**Dresden**, Institut f. Elektrochemie u. physik. Chemie d. Techn. Hochschule.

Januar 1935.

# Das Reaktionenspiel zwischen Oxalsäure, Jod, Jodat- und Jodion.

## II. Die (Dunkel[1])-Kinetik der Jod-Oxalsäurereaktion.

Von

E. Abel und K. Hilferding.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 35.)

1. In Verfolg der im Teil I[2]) gegebenen „Grundlinien" wird das Versuchsmaterial wiedergegeben, das hinsichtlich der Reaktion

$$(COOH)_2 + J_2 = 2\,CO_2 + 2\,HJ$$

zu den daselbst angeführten Reaktionslinien und zu den Zahlenwerten der betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten führt.

2. Das Wurzelgesetz für den $H^{\cdot}$-unabhängigen Reaktionsweg mit der geschwindigkeitbestimmenden Zwischenreaktion

$$(COO)_2^{2-} + J = (COO)_2^{-} + J^{-}$$

wird in weitem Intervall erhärtet; der Geschwindigkeitskoeffizient, definiert durch $-\frac{d(J_2)}{dt} / [(COO)_2^{2-}]\sqrt{[J_2]}$, hat den Betrag: $1{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$ (50° C), $7{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ (25° C) (Mole/Liter; Zeit in Minuten).

3. Der hierzu parallelgeschaltete, über $HJO$ führende Reaktionsweg spaltet sich seinerseits wieder in zwei parallele Anteile mit den geschwindigkeitsbestimmenden Komponenten

$$(COOH)_2 + HJO = 2\,CO_2 + HJ + H_2O$$
$$(COO)_2H^{-} + HJO = 2\,CO_2 + J^{-} + H_2O$$

und den Geschwindigkeitskoeffizienten, definiert durch $-\frac{d(J_2)}{dt} / [HJO][(COOH)_2]$ bzw. $[(COO)_2H^{-}]$, $(2{\cdot}90\,(\pm 0{\cdot}40)) \cdot 10^4$ (50°) für die erstgenannte, $(1{\cdot}40\,(\pm 0{\cdot}05)) \cdot 10^4$ (50°), $1{\cdot}6 \cdot 10^3$ (25°) für die zweitgenannte Reaktion, wobei, ebenso wie sub 2 bei $J$-Atom, der quasistationäre Zustand mit dem Gleichgewichtszustand dauernd praktisch zusammenfällt. Bei Einführung der Gleichgewichtsbedingung $[HJO][H^{+}][J^{-}]/[J_2] = K_b/f^2$ ($f$ = Aktivitätskoeffizient) wird der Zahlenwert der Geschwindigkeitskoeffizienten, definiert durch $-\frac{d(J_2)}{dt} \cdot [H^{+}][J^{-}]f^2/[J_2][(COOH)_2]$ bzw. $[(COO)_2H^{-}]$, $(7{\cdot}0\,(\pm 1{\cdot}0)) \cdot 10^{-8}$ (50°) für die erstgenannte, $(3{\cdot}4(\pm 0{\cdot}1)) \cdot 10^{-8}$ (50°), $4{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$ (25°) für die zweitgenannte Reaktion.

[1]) Vgl. Abel, E., Schmid, H. und Retter, K., Z. physik. Chem. (A) **163** (1932) 53. [2]) Abel, E., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 167; im folgenden mit I bezeichnet.

4. Diese Reaktionenweise kann formal auch als $H^+$-Ionenkatalyse einer Reaktion angesprochen werden, an der scheinbar Oxalation beteiligt wäre.

5. In diesem Sinne formuliert, ergibt sich für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion:

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \sqrt{[J_2]}\,[Ox^{2-}]\,\{2{\cdot}44 + f^2 (36{\cdot}4\, f^2 [H^+] + 1) \sqrt{[J^2]}/[J^-]\} \quad (50^\circ \text{C}).$$

Die Fortführung der Veröffentlichung unserer schon seit geraumer Zeit abgeschlossenen Experimentaluntersuchung über die Kinetik der Reaktion zwischen Oxalsäure und Jodsäure, deren theoretische Grundlinien unter I zusammengefasst worden sind, hat sich teils aus äusseren Ursachen, teils aber auch aus dem Grunde verzögert, weil zwischenzeitlich eine Arbeit[1]) erschienen war, die für den Anteil (a)[2]) der von Oxalsäure und Jod zu $CO_2$ führenden Reaktionswege eine von den bisherigen Aussagen der Literatur[3]) abweichende Kinetik gefunden hatte. In Gegenwart von Jodsäure kommt allerdings praktisch lediglich der andere, in I mit (b, c) (im folgenden mit B) bezeichnete Reaktionsweg in Betracht; wir hatten indessen seinerzeit der Vollständigkeit halber in I auch den Reaktionsweg a mit aufgenommen und diesbezüglich die damals allein vorliegende Literaturangabe[4]) im wesentlichen übernommen, sie lediglich durch einige orientierende Versuche ergänzt, die der Entscheidung galten, in welcher „Molekülform" Oxalsäure als Partner des Jods eintritt. Nun aber, angesichts der in der Literatur zutage getretenen Diskrepanz, schien es uns angemessen, nun auch unsererseits in diese Frage experimentell in weiterem Umfange einzugreifen, also den Reaktionsweg (a) nachzuprüfen. Wir haben deshalb die experimentellen Untersuchungen gelegentlich wieder aufgenommen, und sie haben, wie vorweg bemerkt sei, ganz im Sinne der Arbeit von R. O. Griffith und A. McKeown[5]) entschieden, nachdem inzwischen auch von A. Berthoud[6]) selbst einige von seinem ursprünglichen Befunde abweichende Beobachtungen mitgeteilt worden waren, über die er kürzlich ausführlich berichtet hat[7]). Eine jüngst erschienene Mitteilung von W. V. Bhagwat[8]) trägt zu dem Problem nichts wesentliches bei.

---

[1]) Griffith, R. O. und McKeown, A., Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 752. Unsere Publikation I (1931) scheint den Autoren entgangen zu sein. Unser Beitrag zur photochemischen Kinetik der in Rede stehenden Reaktion (vgl. S. 353, Anm. 1, eingegangen 7. Oktober 1932) konnte allerdings den Verfassern bei Abfassung ihrer teilweise den gleichen Gegenstand, und zwar mit übereinstimmendem Ergebnis, behandelnden Arbeit (Griffith, R. O., McKeown, A. und Winn, A. G., Trans. Faraday Soc. **29** (1933) 369, eingegangen 7. November 1932) noch nicht bekannt geworden sein. — Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler in unserer letztzitierten Arbeit richtig gestellt: S. 60 und 61 (loc. cit.) hat es $K_J$ statt $K_b$ zu heissen.
[2]) Die Bezeichnungsweise schliesst sich jener in I an. [3]) Berthoud, A. und Bellenot, H., Helv. chim. Acta **7** (1924) 307. J. Chim. physique **21** (1924) 308. [4]) Berthoud, A. und Bellenot, H., loc. cit. [5]) Griffith, R. O. und McKeown, A., loc. cit. [6]) Berthoud, A., Trans. Faraday Soc. **27** (1931) 527. [7]) Berthoud, A., Helv. chim. Acta **16** (1933) 393. Auch in dieser Arbeit wird auf unsere Veröffentlichung I nicht Bezug genommen. [8]) Bhagwat, W. V., J. Indian Chem. Soc. **10** (1933) 649.

Stellen wir — in Verfolg von I — die Ergebnisse wieder voran, so kann demgemäss übereinstimmend festgestellt werden, dass die Reaktion

$$OxH_2\,^{1)} + J_2 = 2\,CO_2 + 2\,HJ \qquad (1)$$

über zwei Parallelwege verläuft, von denen praktisch **keiner** ein direkter ist, deren jeder vielmehr über Zwischenstoffe vor sich geht.

Der eine Weg (A) führt über das Jodatom, also bruttogemäss über die Reaktionenfolge

$$\left.\begin{array}{l} J_2 = 2J \\ OxH_2 + 2J = 2\,CO_2 + 2\,HJ, \end{array}\right\} \text{(A)} \quad \begin{array}{r}(a_1)\\(a_2)\end{array}$$

wobei ($a_2$) in Hinblick auf die gefundene Kinetik selbst wieder einen Bruttovorgang darstellt, deren erste geschwindigkeitbestimmende Stufe (Geschwindigkeitskoeffizient $k_{a_2}$)

$$Ox^{2-} + J = Ox^- + J^-$$

gefolgt ist etwa von

$Ox^- + J_2 = 2\,CO_2 + J^- + J$ [2]) oder $Ox^- + J = 2\,CO_2 + J^-$ oder $2\,Ox^- = 2\,CO_2 + Ox^{2-}$ [3]).
(Kettenreaktion.)

Fallen Stationaritäts ($s$)- und Gleichgewichts ($g$)-Einstellung praktisch zusammen, so ist $[J]_{sg} = \sqrt{K_{a_1}[J_2]}$, und daher

$$v_A = -\frac{d_A(J_2)}{dt} = k_{a_2}\sqrt{K_{a_1}}\,[Ox^{2-}]\,\sqrt{[J_2]} = k^*_{a_2}[Ox^{2-}]\,\sqrt{[J_2]}$$

$$= (k^*_{a_2})\,[Ox^{2-}]\,\sqrt{\frac{(J_2)}{K_J + [J^-]}},$$

wenn $K_{a_1}$ die Gleichgewichtskonstante von ($a_1$), $K_J$ jene der Trijodionbildung ist; $(k^*_{a_2}) = k^*_{a_2}\sqrt{K_J}$.

Dem Wege (A) schaltet sich der Weg (B)

$$\left.\begin{array}{l} J_2 + H_2O = HJ + HJO \\ HJO + OxH_2 = 2\,CO_2 + HJ + H_2O \end{array}\right\} \text{(B)} \quad \begin{array}{r}(b)\\(c)\end{array}$$

parallel, über den in I bereits das Erforderliche gesagt worden ist. In (A) bzw. in ($a_2$) tritt als Jodpartner, wie bereits oben zum Aus-

---

[1]) Vgl. I, S. 170, Anm. 2. [2]) Vgl. Berthoud, A. und Bellenot, H., loc. cit. Griffith, R. O., McKeown, A. und Winn, A. G., loc. cit. Berthoud, A., loc. cit. [3]) Eine Entscheidung zwischen den beiden Arten der Folgewege — Kettenreaktion oder $J$-Verbrauch durch Oxalat — könnte prinzipiell die Rolle des Oxalations erbringen, deren Konzentration im letzteren Falle in die Stationaritätsbedingung $J$-Lieferung $=$ $J$-Verbrauch eingeht, so dass sich dann in bezug auf das Oxalation eine von der Ordnung 1 abweichende (zwischen 0 und 1 gelegene) Ordnung ergibt. Der experimentelle Befund — Ordnung 1 — hiesse dann, dass die Geschwindigkeit des $J$-Verbrauches durch Oxalat gegenüber jener durch Wiedervereinigung zum $J_2$-Molekül praktisch zu vernachlässigen ist.

druck gebracht, Oxalation, in (B) bzw. in (c) als Partner Oxalsäure und Bioxalation beherrschend hervor (vgl. weiter unten).

Gilt auch für *HJO* die praktische Ununterscheidbarkeit zwischen (*s*) und (*g*), so lautet nunmehr die Gesamtgeschwindigkeit[1]) von (1)

$$v_1 = -\frac{d_1(J_2)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_1(CO_2)}{dt} = v_A + v_B$$
$$= \sqrt{[J_2]}\left\{k^*_{a_2}[Ox^{2-}] + \sqrt{[J_2]}\,K_b\,\frac{k_c[OxH_2] + k'_c[OxH^-]}{[H^+][J^-]}\right\}$$
$$= \sqrt{[J_2]}[Ox^{2-}]\left\{k^*_{a_2} + \sqrt{[J_2]}\,\frac{K_b}{K'_0}\,\frac{(k_c/K_0)[H^+] + k'_c}{[J^-]}\right\}.$$

Die bezüglichen Zahlenwerte gibt die nachfolgende Untersuchung.

## I. Kinetik über Reaktionsweg (A).

Der Reaktionsweg (A) lässt sich vom Reaktionsweg (B) praktisch isolieren[2]).

### a) 50° C.

Die Reaktionsverfolgung geschah teils an Hand der entwickelten $CO_2$, teils an Hand der Jodabnahme. Im ersteren Falle bedienten wir uns des in Fig. 1 gezeichneten Reaktionsgefässes (etwa 600 cm³), das behufs Einstellung des $CO_2$-

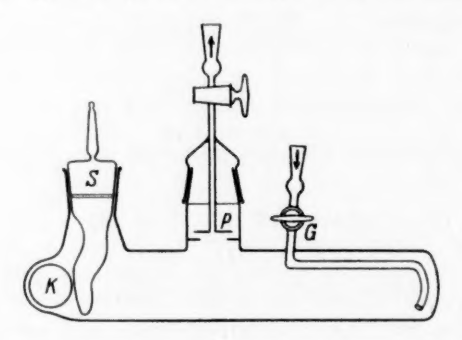



Fig. 1.

Verteilungsgleichgewichtes zwischen Flüssigkeit und Gasraum innerhalb des Thermostaten kräftig geschüttelt wurde (130 bis 180 Touren pro Minute). Die Reaktionsflüssigkeit (200 cm³) war vom Anfang an dauernd mit $CO_2$ gesättigt (Gaszuführungsrohr *G*); der Prellteller *P* schützt vor Mitreissen von Flüssigkeitsteilchen; zum

[1]) Abgesehen von der Einführung des Aktivitätskoeffizienten; vgl. I, S. 170, Anm. 3. Über die Bedeutung der Konstanten vgl. I. [2]) Vgl. S. 362. Soweit im übrigen der Reaktionsanteil über Weg (B) nicht zu vernachlässigen war, wurde diesem in der Gesamtgeschwindigkeit $v_1$ durch entsprechenden Abzug Rechnung getragen ($v_{A\,\mathrm{korr}}$).

Dichten der Hähne und Schliffe bewährte sich eine Mischung von Paraffin und Graphit; die Reaktionsauslösung erfolgte durch Drehung des Schliffstöpsels *S* und Bruch der eine der Reaktionskomponenten enthaltenden kleinen Kugel *K*; die (kurze) Zeitdauer bis zur Nachsättigung der in der Kugel befindlichen Flüssigkeit wurde bei der Wahl des Zeitnullpunktes berücksichtigt; als Sperrflüssigkeit in den auf konstanter Temperatur gehaltenen Büretten diente eine 0·8 mol. $NaCl$-Lösung, die vor jedem Versuch mit $CO_2$ gesättigt wurde.

Zur Prüfung der Rolle des Partners „Oxalsäure" wurde behufs Konstanthaltung des $J_2$-Partners in gesättigter Jodlösung gearbeitet, wobei die Reaktion natürlich nur an $CO_2$ verfolgt werden konnte. Sättigungskonzentration $3{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$ Mole $J_2$/Liter, extrapoliert zwischen den Löslichkeiten bei 45° und 55°[1]). Mit Oxalsäure und Bioxalat war die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch Null bzw. so geringfügig, wie sie dem aus der Dissoziation stammenden Gehalt an $Ox^{2-}$ entspricht; der Reaktionsweg (A) führt daher praktisch lediglich über Oxalation $Ox^{2-}$. Den Nachweis der Proportionalität (Variation $Ox^{2-}$ 1:30) ergibt Tabelle 1[2]); angesichts des jeweiligen grossen Überschusses an Oxalat gegenüber dem Ausmasse seiner durch den Reaktionsfortschritt bedingten Abnahme konnte die Geschwindigkeit einfach nach $v_A = \frac{1}{2} \frac{\Delta (CO_2)}{\Delta t}$ berechnet werden.

Tabelle 1. Jod gesättigt; $(J^-) = 0{\cdot}1000$, mit Ausnahme von Nr. 120 $((J^-) = 0{\cdot}0500)$ und Nr. 121 $((J^-) = 0{\cdot}5000)$.

| Vers.-Nr. | $(Ox^{2-})$ | $v_{A\,\text{korr}} \cdot 10^5$ | $\frac{(Ox^{2-})^{3)}}{v_{A\,\text{korr}}} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|
| 107 | 0·00791 | 0·075 | 0·95 |
| 135 | 0·00924 | 0·091 | 0·99 |
| 118 | 0·0482 | 0·50 | 1·04 |
| 105 | 0·0973 | 0·97 | 1·00 |
| 120 | 0·0980 | 0·99 | 1·01 |
| 121 | 0·0985 | 0·93 | 0·94 |
| 119 | 0·1965 | 1·93 | 0·98 |
| 127 | 0·2486 | 2·52 | 1·01 |
| | | | Mittel: 0·99 |

[1]) HARTLEY, H. und CAMPBELL, N. P., J. chem. Soc. London **93** (1908) 744. [2]) Vgl. S. 355, Anm. 3. Die von A. BERTHOUD (loc. cit.) gefundene (geringfügige) Abweichung von der Proportionalität im Sinne einer etwas höheren Ordnung als 1 konnten wir nicht beobachten. [3]) Oxalat wurde als vollständig dissoziiert angenommen, also $(Ox^{2-}) = [Ox^{2-}]$.

Zur Prüfung der Rolle des $J_2$-Partners im Sinne des S. 355 Gesagten wurde behufs Vermeidung jeglichen Jodverlustes durch Verdampfung, wie sich ein solcher bei 50° schon erheblich auswirken kann, in zugeschmolzenen Gefässen gearbeitet, wobei wir uns freilich auf „Punktversuche" beschränken mussten.

Die Reaktionskomponenten waren in Glasröhren eingeschmolzen, in deren Inneren sich ein zweites, schmäleres, gleichfalls zugeschmolzenes Glasrohr befand, das den einen der reagierenden Partner enthielt, während sich der andere Partner in der Aussenlösung befand. Durch kräftiges Schütteln konnte das Innenrohr gebrochen und so unter gleichzeitiger Durchmischung die Reaktion eingeleitet werden. Im Hinblick auf die teilweise lange Versuchsdauer und mit Rücksicht auf den hohen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit (vgl. weiter unten) wurde bei diesen Versuchen auf exakte Temperaturkonstanz ganz besonders geachtet.

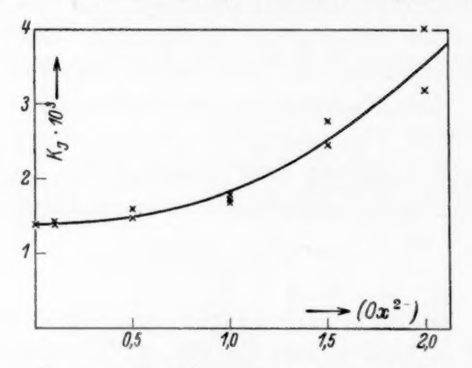



Fig. 2. (Nach Versuchen von R. Smrž.)

Da, wie auch im folgenden, zur Erzielung geeigneter Geschwindigkeiten erhebliche Oxalatkonzentrationen zur Anwendung kamen, der Wert von $K_J$ aber bekanntlich vom Salzgehalt nicht unabhängig ist, wurde dieser Einfluss — bei 25° [1]) — gesondert bestimmt (Fig. 2).

Die Reaktion wurde jeweils bis zum erheblichen Aufbrauch von Jod fortschreiten gelassen, $k^*_{a_2}$ war daher durch Integration der Differentialgleichung zu berechnen ($(Ox^{2-})$ im grossen Überschuss):

$$v_A = \frac{dx}{dt} = (k^*_{a_2})(Ox^{2-})\sqrt{\frac{c-x}{K_J + \alpha(e+2x)}},$$

wenn $c$ und $e$ die analytischen Anfangskonzentrationen an Jod $(J_2)$ und Jodid $(J^-)$ bedeuten, $x$ die Abnahme von $(J_2)$ und $\alpha$, über das Reaktionsausmass gemittelt, das Verhältnis von $[J^-]$ und $(J^-)$ ist.

[1]) Der relative Anstieg von $K_J$ kann annähernd als temperaturunabhängig angesehen werden.

Dies gibt

$$k^*_{\alpha_2} = \frac{2}{t} \frac{\sqrt{K_J + [J^-]_m}}{\sqrt{K_J\,(Ox^{2-})}} \left(\sqrt{c} - \sqrt{c-x}\right),$$

$$\text{bzw. } k^*_{\alpha_2} = \frac{1}{t\sqrt{K_J\,(Ox^{2-})}} \left\{ \frac{K_J + \alpha(2c+e)}{\sqrt{2c}} \left( \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{K_J + \alpha\,(e+2x)}{2\alpha\,(c-x)}} - \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{K_J + \alpha e}{2\alpha c}} \right) + \sqrt{c(K_J + \alpha e)} - \sqrt{(c-x)(K_J + \alpha(e+2x))} \right\},$$

je nachdem für $[J^-]$ mit hinreichender Genauigkeit ein Mittelwert gesetzt werden kann oder dessen Variation in die Integration mit einbezogen wird. Für $(Ox^{2-}) = 1$ gibt Fig. 2:

$$K_J^{(Ox^{2-})=1} = 0{\cdot}00202\;^{1)}\;{}^{0{\cdot}00175}_{0{\cdot}00139\;^{1)}} = 0{\cdot}00255.$$

Tabelle 2, die die bezüglichen kinetischen Versuche zusammenfasst, zeigt trotz starker Variation der Versuchsbedingungen ($[J_2]_m$ 1 : 340; $(J_2)_0$ 1 : 105, $(J^-)_0$ 1 : 40) und bei erheblichem Aufbrauche der Komponenten (bis 75 %) sehr befriedigende Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten, im Mittel

$k^*_{\alpha_2}$ [2]) $= 1{\cdot}29 \cdot 10^{-3}$ (50°); (Konzentrationen in Molen/Liter; Zeit in Minuten).

Monomolar berechnet zeigt der Geschwindigkeitskoeffizient einen regelmässigen Gang und sinkt im Untersuchungsbereich rund auf den 18. Teil. Das Wurzelgesetz in bezug auf $[J_2]$ ist also exakt erfüllt. Ein direkter Reaktionsweg zwischen Jod und Oxalat ist nicht nachweisbar.

Tabelle 2. (Nach Versuchen von F. Ritter [3]).) 50° C. $(Ox^{2-}) = 1{\cdot}0$.

| Vers.-Nr. | $c$ | $e$ | $t$ Minuten | $x$ [4]) | $[J_2]_m \cdot 10^6$ | $[J^-]_m$ | $\alpha_m$ | $k^*_{\alpha_2} \cdot 10^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 43 | 0·001099 | 0·6000 | 240 | 0·000565 | 2·4 | 0·5997 | — | 1·29 |
| 41 | 0·000996 | 0·1500 | 186 | 0·000749 | 7·1 | 0·1501 | — | 1·32 |
| 42 | 0·001000 | 0·1500 | 118 3/4 | 0·00536 | 8·4 | 0·1498 | — | 1·32 |
| 40 | 0·001075 | 0·01500 | 40 1/3 | 0·000559 | 84 | 0·0144 | — | 1·19 |
| 45 | 0·01147 | 0·1600 | 418 3/4 | 0·00622 | 91 | 0·1578 | — | 1·31 |
| 44 | 0·01165 | 0·1600 | 182 | 0·00309 | 114 | 0·1530 | — | 1·32 |
| 46 | 0·1050 | 0·2500 | 543 3/4 | 0·0271 | 840 | — | 0·667 | 1·23 |
| | | | | | | | Mittel: | 1·29 |

[1]) Griffith, R. O. und McKeown, A., loc. cit. Vgl. Fedotiew, P., Z. anorg. Chem. **69** (1911) 91. [2]) $(k^*_{\alpha_2}) = k^*_{\alpha_2}\sqrt{0{\cdot}00255} = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$ $((Ox^{2-}) = 1{\cdot}0)$. [3]) Herrn Ing. F. Ritter sei auch an dieser Stelle für die Umsicht und Sorgfalt, mit der die Versuche durchgeführt wurden, bestens gedankt. [4]) Die Versuchsbedingungen wurden mit Absicht so gewählt, dass die Reaktion über den Weg (B) praktisch vollkommen zurücktritt.

Der erhaltene Zahlenwert stimmt befriedigend mit dem von R. O. GRIFFITH und A. MCKEOWN[1]) bei der gleichen Temperatur aus einem Einzelversuch ($(Ox^{2-}) = 0{\cdot}167$, $c = 0{\cdot}0025$, $e = 0{\cdot}100$) gefundenen überein ($1{\cdot}11 \cdot 10^{-3}$) und ist gut vergleichbar mit dem Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten ($0{\cdot}97 \cdot 10^{-3}$), der sich aus einer Reihe von Versuchen von A. BERTHOUD[2]), die bei 48·5° C angestellt waren, berechnen lässt. Tabelle 1 ($[J_2] = 0{\cdot}00307$) führt zu $k^*_{a_2} = \frac{0{\cdot}99 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{0{\cdot}00307}} = 1{\cdot}79 \cdot 10^{-3}$, also zu einem der Grössenlage nach wohl gleichen (Gesamtvariation $[J_2]$ 1:1280), aber numerisch etwas höheren Wert; ob derselbe durch die im Mittel hier sehr viel niedrigere $Ox^{2-}$-Konzentration bedingt ist, bleibe dahingestellt.

Bei

**b) 25° C**

ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits so gering, dass es nicht ganz leicht ist, dieselbe gesichert zu erfassen. Wir suchten sie aus einer Reihe von mit möglichster Präzision durchgeführten Einzelbestimmungen zu erhalten, die, aus jeweiligen Entnahmen gewonnen, Gehaltsmittelwerten zugeordnet werden konnten, und die untereinander durchaus befriedigend übereinstimmten.

Tabelle 3 vereinigt die bezüglichen Versuche, von denen speziell die fünf letztangeführten in Hinblick auf die hier eingehaltene Versuchsmethodik wohl besonderes Zutrauen verdienen. Es ergibt sich im Mittel $k^*_{a_2}$[3]) $= 1{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$ (25°; Konzentrationen in Molen/Liter; Zeit in Minuten).

Der (mittlere) Temperaturkoeffizient (pro 10°) von $k^*_{a_2}$ berechnet sich aus den von uns gefundenen Werten für 50° und 25° zu 5·65, in Übereinstimmung mit dem betreffenden Temperaturkoeffizienten von 5·7, der sich zwischen 60° und 40° aus den Ergebnissen von GRIFFITH und MCKEOWN[4]) ermitteln lässt; nach BERTHOUD[5]) wäre der Temperaturkoeffizient zwischen 48·5° und 38·5° 5·4. Die nachstehende Tabelle 4 gibt den Temperaturverlauf wieder[6]).

---

[1]) GRIFFITH, R. O. und MCKEOWN, A., loc. cit., Tabelle 1, Versuch 8; die daselbst angeführte Konstante ist behufs Vergleiches durch $\sqrt{K_J}$ zu dividieren.
[2]) BERTHOUD, A., loc. cit. [3]) $(k^*_{a_2}) = k^*_{a_2} \sqrt{0{\cdot}00175} = 7{\cdot}1 \cdot 10^{-7}$ ($(Ox^{2-}) = 1{\cdot}0$).
[4]) GRIFFITH, R. O. und MCKEOWN, A., loc. cit. [5]) BERTHOUD, A., loc. cit.
[6]) Die Ergebnisse von W. V. BHAGWAT (loc. cit.) sind, weil vollkommen aus der Reihe fallend (28°: $k^*_{a_2} = 10{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$; 38°: $64 \cdot 10^{-5}$), in die Zusammenstellung nicht aufgenommen.

Tabelle 3.

(Nach Versuchen von R. JOKISCH.). 25° C. $(Ox^{2-}) = 1.0$. $K_J = 0.00175$.

| Vers.-Nr. | $(J_2)\cdot 10^4$ | $(J^-)\cdot 10^4$ | $[J_2]_u\cdot 10^4$ | $r_1\cdot 10^7$ | $r_{A\,korr}$[1]$\cdot 10^7$ | $k^*_{a_2}\cdot 10^5$ | Versuchsbedingungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 29 | 4.8 | 100.2 | 0.74 | 1.5 | 1.45 | 1.7 | **Flüssigkeitsabschluss; Rührung; Versuchsdauer 2 1/2 Stunden; Korrektur für freiwillige Jodverdunstung durch Blindversuche.** |
| 27 | 3.7 | 101.9 | 0.56 | 0.96 | 0.94 | (1.3) | **Flüssigkeitsabschluss; keine Rührung: Versuchsdauer 43 1/2 Stunden; Mittel aus vier Einzelbestimmungen.** |
| 87 | 8.9 | 26.1 | 4.0 | 3.8 | 3.1 | 1.55 | **Reaktionsgefäss vollkommen verschlossen (Glasschliffe); elektromagnetische Rührung; Versuchsdauer 2—8 Stunden; Mittel aus je zwei bis vier Einzelbestimmungen.** |
| 88 | | | | 4.6 | 3.7 | 1.80 | |
| 89 | | | | 4.3 | 3.5 | 1.75 | |
| 95 | | | | 4.3 | 3.5 | 1.75 | |
| 179 | 8.2 | 27.7 | 3.5 | 3.7 | 3.1 | 1.65 | **Versuchsanordnung wie vorhin; Mittel aus fünf nahe identischen Einzelbestimmungen.** |
| | | | | | Mittel: | 1.7 | |

Da $k^*_{a_2} = k_{a_2}\sqrt{K_{a_1}}$, so gewinnt man einen überschlagsgemässen Betrag (rund $-34000$ cal) für die Dissoziationswärme von $J_2 \rightarrow 2J$ in wässeriger Lösung, soferne man für $k_{a_2}$ den „normalen" Temperaturkoeffizienten (rund 2.5) annimmt[2]).

Tabelle 4.

| $t$ °C | $k^*_{a_2}\cdot 10^5$ | Beobachter |
|---|---|---|
| 25 | 1.7 | Diese Arbeit |
| 38.5 | 18 | B. |
| 40 | 19 | GR. und McK. |
| 45 | 46 | „ |
| 48.5 | 97 | B. |
| 50 | 129 | Diese Arbeit |
| | 111 | GR. und McK. |
| 55 | 270 | „ |
| 60 | 630 | „ |

[1]) Siehe hierzu S. 356, Anm. 2. [2]) Die betreffende Wärmetönung für den Gaszustand beträgt $-35600$ cal (GIBSON, G. E. und HEITLER, W., Z. Physik **49** (1928) 465); vgl. auch GRIFFITH, R. O., und MCKEOWN, A., loc. cit.

## II. Kinetik über Reaktionsweg (B).

### Zahlenwerte.

| | 25° C. | 50° C. |
|---|---|---|
| $K_b$ | $3{\cdot}0 \cdot 10^{-13}$ [1]) | $2{\cdot}4 \cdot 10^{-12}$ [2]) |
| $K_0$ | $5{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ [3]) | $5{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ [4]) |
| $K_0'$ | $7{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ [5]) | $6{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ [6]) |
| $\log f$ [7]) | $-0{\cdot}149 \sqrt{j} + 0{\cdot}069\, j$ [8]) | |
| bzw.[9]) | $-0{\cdot}358 \sqrt{j} + 0{\cdot}048\, j$ | $-0{\cdot}371 \sqrt{j} + 0{\cdot}050\, j$. |

Auch der Reaktionsweg (B) lässt sich unter geeigneten Bedingungen vom Wege (A) praktisch isolieren[10]).

### a) 50° C.

#### Die Rolle der Jodionen

lässt sich am glattesten bei konstant gehaltenem $[J_2]$ herausschälen, da dann gemäss der Beziehung $(J^-) = [J^-]\left(1 + \frac{[J_2]}{K_J}\right)$ die tatsächliche und analytische Jodionenkonzentration einander proportional sind; in an Jod gesättigter Lösung ($[J_2]3{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$) wird $[J^-] = (J^-)/2{\cdot}52$. Die Reaktionsverfolgung musste hier naturgemäss an Hand von $CO_2$

[1]) Bray, W. C. und Connolly, E. L., J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1485. [2]) Berechnet aus der Wärmetönung der Hydrolyse (Skrabal, A., Mh. Chem. **33** (1912) 99; vgl. auch Abel, E. und Halla, F., Abeggs Handb. d. anorg. Chemie, IV/2, 518). [3]) Dawson, H. M., Hoskins, C. K. und Smith, J. E., J. chem. Soc. London **1929** II, 1884. [4]) Die der ersten Stufe zugeordnete Dissoziationswärme scheint recht geringfügig zu sein (Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 1548). [5]) Dawson, H. M., Hoskins, C. K. und Smith, J. E., loc. cit. Dawson, H. M. und Smith, J. E., J. chem. Soc. London **1929** II, 2530. [6]) Die der zweiten Stufe zugeordnete Dissoziationswärme lässt sich zu etwa + 800 cal schätzen (Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, loc. cit., Erg.-Bd., 1524; Roth, W. A. und Eymann, C., Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 321). [7]) $f$ = Aktivitätskoeffizient; $j$ = ionale Konzentration. In der Formulierung von $f$ suchten wir uns möglichst dem Debyeschen Grenzgesetz anzuschliessen. [8]) Eine von H. M. Dawson, C. H. Hoskins und J. E. Smith (loc. cit.) an 1-1-wertigen Salzen ($KCl$) gefundene empirische Beziehung, die wir nur für den Bereich praktisch zurücktretender Konzentration an $Ox^{2-}$ übernahmen; vgl. Anm. 7. [9]) Für den Bereich erheblichen $Ox^{2-}$-Gehaltes, nach (noch unveröffentlichten) Geschwindigkeitsmessungen an der $HJO_3 - HJ$-Reaktion in Bioxalat—Oxalat-Lösungen. Für den Zwischenbereich (vgl. Anm. 8) leistete eine praktisch gestaltete Übergangsformel gute Dienste. [10]) In Fällen nicht mehr zu vernachlässigenden Anteils (A) wurde letzterem durch geeignete, sein Ausmass erfassende Korrektur an $r$ ($r_{korr}$) Rechnung getragen; die Versuchsbedingungen sind so gewählt, dass sich diese Korrektur im Bereiche einiger weniger Prozente bewegte.

vor sich gehen. Die Geschwindigkeit ist **verkehrt proportional** $[J^-]$, indem — bei Konstanthaltung auch aller übrigen Partner — der Ansatz

$$v_B = \frac{dx}{dt} = \frac{r}{e+2x}, \text{ bzw. integriert } r = \frac{1}{t}\,x\,(e+x)$$

innerhalb je eines Versuchsganges trotz starker Variation von $[J^-]$ zur Konstanz führt (Tabelle 5)[1]).

Tabelle 5 (Versuch Nr. 128).
$e = 0$.
$(OxH^-) = 0\cdot100$. $(OxH_2) = 0\cdot010$.

| $t$ | $(J^-)\cdot10^3$ | $r\cdot10^8$ |
|---|---|---|
| 0 | 0·00 | — |
| 20 | 0·80 | 0·80 |
| 40 | 1·20 | 0·90 |
| 60 | 1·42 | 0·85 |
| 90 | 1·80 | 0·90 |
| 120 | 2·02 | 0·85 |
| 150 | 2·20 | 0·80 |
| 210 | 2·44 | 0·75 |
| | Mittel: | 0·84 |
| | korr.[2]) | 0·81 |

Tabelle 6 (Versuch Nr. 91).
$e = 0\cdot00100$.
$(OxH^-) = 0\cdot0700$. $(Ox^{2-}) = 0\cdot0100$.

| $t$ | $(J^-)\cdot10^3$ | $r\cdot10^8$ |
|---|---|---|
| 0 | 1·00 | — |
| 20 | 1·77 | 2·65 |
| 40 | 2·36 | 2·85 |
| 60 | 2·85 | 2·95 |
| 80 | 3·28 | 3·05 |
| 100 | 3·62 | 3·05 |
| 120 | 4·02 | 3·15 |
| | Mittel: | 2·95 |
| | korr.[2]) | 2·8 |

Bei merklich gleichzeitigem Verlaufe von (A) wird unter diesen Bedingungen

$$v_1 = v_A + v_B = \frac{dx}{dt} = \frac{r}{e+2x} + s, \text{ bzw. integriert } x - \frac{r}{2s}\ln\left(1 + \frac{2sx}{r+es}\right) = st,$$

wo $\quad s = k^*_{a_2}\sqrt{[J_2]}\,[Ox^{2-}] = 7\cdot16\cdot10^{-5}\cdot[Ox^{2-}]$.

Bei Vernachlässigung von $s$ ergibt sich dann notwendig ein geringer Anstieg von $r$ (Tabelle 6), dem im Zahlenwerte von $r$ durch eine leichte Korrektur Rechnung getragen werden kann.

In entsprechender Weise wurde die

### Rolle des Jods

ermittelt, dessen jeweiliger Gehalt auf dem Wege des Verteilungsgleichgewichtes zwischen der Reaktionslösung und Tetrachloräthan (Verteilungskoeffizient 112·0) eingestellt und konstant gehalten wurde. Da der Anteil von (A) mit abnehmendem $[J_2]$ relativ hervortritt, wurde zur Erzielung der gegensätzlichen Wirkung ohne Jodidvorlage gearbeitet und überdies zur Ermittlung von $r$ (Tabelle 7) der Reaktionsbeginn ($t = 20$ Minuten) herangezogen, indem $r\ (= x^2_{20}/20)$ an Hand des

1) Beispielsweise angeführt. 2) Vgl. S. 362, Anm. 10.

zeichnerisch ausgeglichenen Verlaufes gewonnen wurde; die befriedigende Konstanz von $r^* (= r/[J_2](1+[J_2]/K_J) = v_B[J^-]/[J_2])$ zeigt Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und $[J_2]$.

Tabelle 7. $e = 0$. $(Ox^{2-}) = 0{\cdot}100$.

| Vers.-Nr. | $[J_2]$ | $x_{20}$[1] $\cdot 10^4$ | $r \cdot 10^8$ | $r^* \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|---|
| 124 | 0·00066 | 4·5 | 1·01 | 1·16 |
| 126 | 0·00090 | 6·0 | 1·80 | 1·39 |
| 125 | 0·00150 | 8·6 | 3·70 | 1·31 |
| | | | | Mittel: 1·3 |

## Rolle des Bioxalats und der $H^+$-Ionen.

In praktisch $[OxH_2]$-freien Lösungen (gleicher ionaler Konzentration) ist $r$ lediglich von dem Verhältnis zwischen $[OxH^-]$ und $[H^+]$ abhängig; $r$ ist bei Konstanz dieses Verhältnisses praktisch konstant und wächst im übrigen proportional demselben (Tabelle 8).

Tabelle 8. $e = 0{\cdot}00100$. $[J_2] = 3{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$.

| Vers.-Nr. | $(Ox^{2-})$ | $(OxH^-)$ | $j$ | $f$ | $[OxH^-]$ | $[H^+] \cdot 10^4$ | $\frac{[OxH^-]}{[H^+]}$ | $r_{korr}$[2] $\cdot 10^8$ | $r f^2 \frac{[H^+]}{[OxH^-]} \cdot 10^{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 85 | — | 0·0250 | 0·05 | 0·83 | 0·0226 | 14·0 | 16·1 | 0·63 | 2·7 |
| 96 | — | 0·1000 | 0·20 | 0·70 | 0·0908 | 38·0 | 24·0 | 1·5 | 3·0 |
| 94 | 0·0020 | 0·1000 | 0·21 | 0·69 | 0·0916 | 32·0 | 28·7 | 2·1 | (3·5) |
| 90 | 0·0100 | — | 0·06 | 0·82 | 0·0010 | 0·16 | 62·5 | 2·3 | 2·5 |
| 88 | 0·0100 | 0·0100 | 0·08 | 0·78 | 0·0098 | 1·64 | 59·7 | 2·5 | 2·6 |
| 87 | 0·0100 | 0·0250 | 0·11 | 0·76 | 0·0240 | 4·3 | 55·8 | 2·5 | 2·6 |
| 73 | 0·0100 | 0·0500 | 0·14 | 0·73 | 0·0480 | 9·5 | 50·7 | 2·3 | 2·4 |
| 91 | 0·0100 | 0·0700 | 0·18 | 0·71 | 0·0670 | 13·5 | 49·6 | 2·8 | 2·8 |
| 92 | 0·0100 | 0·0900 | 0·22 | 0·68 | 0·0860 | 18·8 | 45·7 | 2·9 | 2·9 |
| 83 | 0·0100 | 0·1000 | 0·24 | 0·67 | 0·0950 | 21·0 | 45·2 | 2·9 | 2·9 |
| | | | | | | | | | Mittel: 2·7 |

Da $[Ox^{2-}][H^+]/[OxH^-] = K_0'/f^4$, so lässt sich (bei festgehaltenem $[J_2]$) dieser Befund auch im Sinne der Proportionalität zwischen $r$ bzw. $r^*$ und $f^2[Ox^{2-}]$ deuten:

$$r^* = \frac{2{\cdot}7 \cdot 10^{-10}}{6{\cdot}3 \cdot 10^{-5} \cdot 3{\cdot}07 \cdot 10^{-3} \cdot 2{\cdot}52} f^2 [Ox^{2-}] = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-4} f^2 [Ox^{2-}].$$

---

[1]) Zeichnerisch ausgeglichen. [2]) Der Anteil von $v_A$ beträgt durchschnittlich etwa 7%.

Bei gleichem Oxalatgehalt ist also Zusatz von Bioxalat (abgesehen von seiner relativ geringfügigen Rolle hinsichtlich $[Ox^{2-}]$ und $f$) ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit, wie dies Tabelle 8 deutlich zeigt. Diesem Umstande ist für Oxalatlösungen auch die Wirkungslosigkeit der bei der Reaktion entwickelten $CO_2$ bzw. der experimentell bewerkstelligten Sättigung durch $CO_2$ zuzuschreiben.

R. O. Griffith und A. McKeown[1]) fanden in bioxalatfreier, 0·167 mol. Oxalatlösung (50°) nach unserer Bezeichnungsweise $k_1 = r^* K_J / [Ox^{2-}] = 39{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, woraus sich $r^* / [Ox^{2-}] = 1{\cdot}98 \cdot 10^{-4}$ oder $f = 0{\cdot}60$, also ein durchaus plausibler Wert, berechnet.

## Rolle der Oxalsäure.

Bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure und Bioxalat steigt das Verhältnis $rf^2[H^+]/[OxH^-]$ (Tabelle 8) linear mit dem Verhältnisse $[OxH_2]/[OxH^-]$ an (Tabelle 9, Fig. 3):

$$rf^2 \frac{[H^+]}{[OxH^-]} = \varkappa \frac{[OxH_2]}{[OxH^-]} + \varkappa',$$

wobei $\varkappa = (5{\cdot}4\ (\pm 0{\cdot}8)) \cdot 10^{-10}, \quad \varkappa' = (2{\cdot}6\ (\pm 0{\cdot}1)) \cdot 10^{-10},$

bzw. $r^* = (\varkappa^* [OxH_2] + \varkappa'^* [OxH^-]) / f^2 [H^+] = v_B [J^-] / [J_2],$

oder $v_B = -\left(\frac{d(J_2)}{dt}\right)_B = (\varkappa^* [OxH_2] + \varkappa'^* [OxH^-]) [J_2] / f^2 [H^+] [J^-],$

wo $\varkappa^* = (7{\cdot}0\ (\pm 1{\cdot}0)) \cdot 10^{-8}, \quad \varkappa'^* = (3{\cdot}4\ (\pm 0{\cdot}1)) \cdot 10^{-8}.$

Tabelle 9. $e = 0$; $[J_2] = 3{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$.

| Vers.-Nr. | $(OxH_2)$ | $(OxH^-)$ | $j$ | $f$ | $[OxH_2]$ | $[OxH^-]$ | $[H^+] \cdot 10^4$ | $\frac{[OxH_2]}{[OxH^-]}$ | [2]) $r \cdot 10^8$ | $r f^2 \frac{[H^+]}{[OxH^-]} \cdot 10^{10}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 128 | 0·0100 | 0·1000 | 0·22 | 0·70 | 0·0068 | 0·0998 | 72·5 | 0·068 | 0·810 | 2·9 |
| 129 | 0·0500 | 0·1000 | 0·25 | 0·73 | 0·0273 | 0·1218 | 240 | 0·226 | 0·355 | 3·75 |
| 131 | 0·1000 | 0·1000 | 0·28 | 0·76 | 0·0586 | 0·1409 | 417 | 0·415 | 0·325 | 5·53 |
| 132 | 0·1000 | 0·0500 | 0·19 | 0·82 | 0·0532 | 0·0962 | 469 | 0·558 | 0·160 | 5·28 |
| 133 | 0·1000 | 0·0100 | 0·13 | 0·88 | 0·0466 | 0·0630 | 536 | 0·740 | 0·105 | 6·95 |
| 134 | 0·1000 | — | 0·11 | 0·91 | 0·0445 | 0·0554 | 556 | 0·800 | 0·078 | 6·40 |

[1]) Griffith, R. O. und McKeown, A., loc. cit. [2]) Der Anteil von $v_A$ ist hier praktisch vernachlässigbar.

Da $[J_2]/f^2[H^+][J^-] = [HJO]/K_b$, ergibt sich die Geschwindigkeit des Reaktionsanteiles (B) auch zu:

$$v_B = [HJO]\,(k_c\,[OxH_2] + k'_c\,[OxH^-]),$$

wo

$$k_c = \varkappa^*/K_b = (2{\cdot}90\ (\pm 0{\cdot}40)) \cdot 10^4, \quad k'_c = \varkappa'^*/K_b = (1{\cdot}40\ (\pm 0{\cdot}05)) \cdot 10^4\ ^{1)},$$

(50°; Mole/Liter; Zeit in Minuten)

wodurch gleichzeitig auch der Mechanismus des Reaktionsanteiles (B) blossgelegt erscheint: Der Reaktionsweg (B) führt über unterjodige Säure, und zwar auf zwei Parallelwegen gemäss der Umsetzung von $HJO$ mit Oxalsäure einerseits, mit Bioxalat andererseits:

$$HJO + OxH_2 = 2\,CO_2 + HJ + H_2O,$$

$$HJO + OxH^- = 2\,CO_2 + HJ + OH^- = 2\,CO_2 + J^- + H_2O.$$


Fig. 3.

Diese beiden Umsetzungen sind die geschwindigkeitbestimmenden Reaktionsanteile; $HJO$ selbst steht mit den Bruttopartnern dauernd praktisch im Gleichgewicht.

Ausgedrückt durch die Konzentration von Oxalation erhält man:

$$v_B = \Gamma f^2 (\gamma_c f^2 [H^+] + k'_c)\,[Ox^{2-}]\,[J_2]/[J^-]$$

mit $\Gamma = K_b/K'_0 = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, $\gamma_c = k_c/K_0 = (5{\cdot}1\ (\pm 0{\cdot}7)) \cdot 10^5$.

Gemäss dieser Formulierung kann die Rolle der $H^+$-Ionen formal auch als die einer $H^+$-Ionenkatalyse einer Reaktion aufgefasst werden, an der scheinbar Oxalationen beteiligt wären.

Die gewonnenen Zahlenangaben entstammen einer Variation von $(J^-)$ im Verhältnis 1:5, $[J_2]$ 1:5, $(OxH_2)$ 1:10, $[OxH_2]$ 1:6, $(OxH^-)$ 1:10, $[OxH^-]$ 1:14, $[H^+]$ 1:3300.

Für die Kinetik der Gesamtreaktion

$$OxH_2 + J_2 = 2\,CO_2 + 2\,HJ \tag{1}$$

ergibt sich somit[2]) — nach einigen Umformungen — die Geschwindigkeitsgleichung (50° C):

[1]) Griffith R. O. und McKeown, A. (loc. cit.) schätzen für 45° C $k'_c$ zu etwa $2 \cdot 10^3$, also wohl zu niedrig. — Aus Tabelle 7 (S. 364) berechnet sich der — weniger zuverlässige — Wert $k'_c = 1{\cdot}2 \cdot 10^4$. [2]) Unter Einsetzung der Mittelwerte.

$$v_1 = -\frac{d_1(J_2)}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d_1(CO_2)}{dt} = v_A + v_B =$$

$$= 5{\cdot}3 \cdot 10^{-4} \sqrt{[J_2]}[Ox^{2-}]\,\{2{\cdot}44 + f^2(36{\cdot}4 f^2 [H^+] + 1)\sqrt{[J_2]}/[J^-]\},$$

und für das (Momentan-) Verhältnis der beiden Reaktionsanteile (B) und (A):

$$v_B/v_A = \varphi = 0{\cdot}41 f^2 (36{\cdot}4 f^2 [H^+] + 1)\sqrt{[J_2]}/[J^-].$$

Die Gesamtreaktion verläuft mithin auf drei Parallelwegen, über Jodatom und Oxalation, über unterjodige Säure und Oxalsäure und über unterjodige Säure und Bioxalation. Die Geschwindigkeiten auf den drei genannten Wegen sind die zeitbestimmenden, jene auf den vorgeschalteten Wegen sind praktisch unendlich schnell; die (quasi-) stationären Konzentrationen der beiden genannten Zwischenstoffe fallen praktisch mit deren Gleichgewichtskonzentrationen zusammen.

### b) 25° C.

Bei 25° macht die Langsamkeit des über *HJO* führenden Umsatzes zwischen Jod und „Oxalsäure", zusammengehalten mit der Überlagerung der einzelnen Reaktionsanteile, die Herausschälung der Geschwindigkeitskoeffizienten schon etwas unsicher.

Der Zahlenwert für $k'_c$ ergibt sich aus Tabelle 10.

Tabelle 10 (Versuch Nr. 224). (Nach Versuchen von R. Larisch.)
$e = 0$. $(OxH^-) = 0{\cdot}4$. $(J_2) = 8{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$. $f = 0{\cdot}52$. $[OxH_2] = 0{\cdot}020$.
$[OxH^-] = 0{\cdot}35$. $[Ox^{2-}] = 0{\cdot}028$. $[H^+] = 0{\cdot}012$.

| $t$ | $x \cdot 10^4$ | $r \cdot 10^{11}$ |
|---|---|---|
| 223[1] | 1·00 | (4·5) |
| 258 | 1·18 | 4·9 |
| 355 | 1·36 | 5·2 |
| 415 | 1·52 | 5·5 |
| 1415 | 2·70 | 5·1 |
| 1655 | 2·96 | 5·2 |
| | Mittel: | 5·2 |
| | korr.: | 4·8 |

Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass einerseits $v_A$ nur einen geringfügigen Prozentsatz ausmachte ($r_{\text{korr}}$) und andererseits die über $OxH_2$ führende Reaktionslinie nicht irgendwie beachtlich sein konnte. Aus $r$ rechnet sich mit den Mittelwerten $(\cdot 10^4)$ $(J_2)_m = 7{\cdot}5$, $(J^-)_m = 3{\cdot}0$, $[J_2]_m = 6{\cdot}5$, $[J^-]_m = 2{\cdot}0$

$$k'_c = 1{\cdot}6 \cdot 10^3 \text{ (25° C; Mole/Liter; Zeit in Minuten)},$$

[1]) Der Versuchsanfang war sichtlich etwas entstellt.

ein Wert, der gewiss auch in Hinblick auf den sich hieraus ergebenden (mittleren) Temperaturkoeffizienten (für 10°) von 2·38 durchaus plausibel ist.

Der genannte Wert stimmt im übrigen mit dem Betrage überein, der sich aus folgender Überlegung ergibt. Das Verhältnis $\varphi$ der Reaktionsgeschwindigkeiten von (B) (Anteil $OxH^-$) und (A) dürfte für die Temperaturen 25° und 50° wenig voneinander verschieden sein; denn es setzt sich, wie man leicht erkennt, aus dem Produkte zweier temperaturinverser Quotienten von Geschwindigkeitskoeffizienten zusammen, die sich wohl gegenseitig nahe aufheben, und weiterhin aus dem Produkte der Quotienten dreier Gleichgewichtskonstanten ($K_b$, $K'_0$, $K_{a_1}$), das, wie sich aus den bezüglichen Wärmetönungen abschätzen lässt, nahe gleich 1 sein muss. Ist nun aber $\varphi_{25} \doteq \varphi_{50} = 0{\cdot}41\, f^2 \sqrt{[J_2]}/[J^-]$, so ist

$$v_B^{25^\circ} = \frac{K_b}{K'_0} k'_c f^2 [Ox^{2-}][J_2]/[J^-] = \frac{\varphi_{50}}{1+\varphi_{50}},$$

woraus sich $k'_c$ aus den Zahlenwerten der Tabelle 3[1]) (Mittelwerte) gerade auch zu $1{\cdot}6 \cdot 10^3$ berechnet.

Mit dem genannten Werte wird $\varkappa'^* = k'_c K_b = 4{\cdot}8 \cdot 10^{-10}$ und dessen Temperaturkoeffizient 5·5. $\Gamma = K_b/K'_0 = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$.

Minder günstig liegen die Verhältnisse für $k_c$. Die Langsamkeit des Umsatzes bedingt Messungen bei hoher Oxalsäurekonzentration, und diese ergaben eine erheblich geringere Reaktionsgeschwindigkeit, als in Vergleich mit unseren sonstigen Erfahrungen, insbesondere mit dem Zahlenwert von $k'_c$, zu erwarten steht. Mit dem gleichen Temperaturkoeffizienten wie für $k'_c$ wäre $k_c = 3{\cdot}3 \cdot 10^3$, und einen solchen Betrag im Rahmen unserer sonstigen Versuchsbedingungen macht der Zusammenhalt der Messungen in konzentriertem System bei 50° und bei 25° in der Tat wahrscheinlich[2]).

Der Akademie der Wissenschaften in Wien sei besonderer Dank gesagt für eine Zuwendung aus den Erträgnissen der Treitl-Stiftung, von der ein Teil zur Deckung der Kosten der vorliegenden Arbeit herangezogen wurde.

---

[1]) $f$ ergibt sich nach der Beziehung S. 362 zu 0·25; auf den Betrag von $k'_c$ hat, wie man erkennt, $f$ nur geringen Einfluss. [2]) Die in der Arbeit von E. Abel, H. Schmid und K. Retter (loc. cit.) eingangs angeführten vorläufigen Zahlenwerte für 25° C sind im Sinne obiger Ausführungen zu diskutieren.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

# Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen.

Von

**O. Reitz** und **K. F. Bonhoeffer.**

(Eingegangen am 23. 12. 34.)

I. Es wird eine Mikromethode entwickelt, mit deren Hilfe die Konzentration an schwerem Wasserstoff in wenigen Milligrammen irgendwelcher organischer Verbindungen bestimmt werden kann. Mit dieser Methode wird das Wachstum und Verhalten von heterotrophen und autotrophen Pflanzen in Wasser mit verschiedenem Deuteriumgehalt verfolgt.

II. Wird Hefe in Wasser mit 12 Atomproz. *D*-Gehalt geschüttelt, so nimmt sie in ihre Trockensubstanz etwa 3 Atomproz. *D* auf. Denselben *D*-Gehalt findet man, wenn man Hefe in einer Nährlösung wachsen lässt, die in Wasser mit 12 Atomproz. *D*-Gehalt gewöhnlichen Rohrzucker gelöst enthält. Bei der *D*-Aufnahme durch die Hefe wird der schwere Wasserstoff nur locker in wieder auswaschbarer Form gebunden.

III. Wachstumsversuche mit assimilierenden Pflanzen (Grünalgen) in Nährlösungen mit 12 und 47 % *D*-Gehalt ergeben in der Trockensubstanz, verglichen mit den Hefeversuchen, wesentlich mehr schweren Wasserstoff, nämlich mehr als die Hälfte des *D*-Gehaltes der Nährlösung. Der Anteil an auswaschbarem Wasserstoff ist bei den Algen, selbst unter stark variierten Bedingungen, geringer als bei der Hefe (von 10 bis 15 %). Der Hauptanteil des schweren Wasserstoffes ist nicht „auswaschbar" eingebaut. Daraus ergibt sich, dass auch schweres Wasser von den Pflanzen assimiliert werden kann. Eine vorläufige Abschätzung führt zu dem Ergebnis, dass die Assimilation für schweres Wasser in unserem Fall etwa 2·3 mal so langsam als für gewöhnliches ist.

Die ersten biologischen Versuche in reinem schwerem Wasser brachten das Ergebnis, dass in ihm weder tierische noch pflanzliche Organismen gediehen. Tabaksamen keimten nicht[1]); kleine Tiere wie Plattwürmer, Kaulquappen, Pantoffeltierchen gingen im Verlauf von Stunden oder Tagen ein[2]). Hingegen zeigten in späteren Versuchen gewisse Pflanzen in Wasser von grossem Deuteriumgehalt wohl langsameres Wachstum[3]), jedenfalls aber lebten und wuchsen sie weiter. Auch Pilzsporen, die in reinem, schwerem Wasser nicht keimten, hatten noch ihre unverminderte Keimfähigkeit behalten, als sie nach-

[1]) Lewis, G. N., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3503. [2]) Taylor, H. S., Swingle, W. W., Eyring, H. und Frost, A. A., J. chem. Physics **1** (1933) 751. [3]) Bonhoeffer, K. F., Z. Elektrochem. **40** (1934) 469.

träglich auf Nährböden in gewöhnlichem Wasser gebracht wurden[1]), so dass man nicht von einer Giftwirkung des schweren Wassers sprechen darf.

Daher schien es interessant festzustellen, ob und wieweit Pflanzen beim Wachstum und Aufbau organischer Substanz schweres Wasser aufnehmen und schweren Wasserstoff miteinbauen können.

Der zum Aufbau der Organismen nötige Wasserstoff kann nun entweder dem Wasser entnommen werden, wie es bei den autotrophen, d. h. zur Deckung ihres Kohlenstoffbedarfes die Kohlensäure unmittelbar verwendenden Pflanzen der Fall ist, oder aber er kann, wie bei den heterotrophen Pflanzen und Tieren, aus anderen, vorwiegend organischen Verbindungen bezogen werden. Die Verhältnisse liegen daher prinzipiell verschieden bei blattgrünhaltigen Pflanzen einerseits und blattgrünlosen andererseits, und es sind in diesen beiden Fällen verschiedene Erscheinungen zu erwarten. Um die Frage nach dem Ersatz des gewöhnlichen Wasserstoffes im Organismus durch schweren Wasserstoff zu klären, wurden daher Vertreter beider Pflanzengruppen untersucht. Als Vertreter der ersten Gruppe wählten wir Hefe, als solche der zweiten einzellige Grünalgen. Es zeigte sich, dass schwerer Wasserstoff in Organismen ebenso wie in viele organische Verbindungen dadurch eingeführt werden kann, dass man sie mit schwerem Wasser in Berührung bringt, wobei die organische Substanz leichte Wasserstoffatome gegen schwere austauscht. Es handelt sich aber hierbei immer nur um bestimmte $H$-Atome, und zwar erstreckt sich der Austausch im wesentlichen nur auf die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen etwa bei Kohlehydraten, auf die $H$-Atome am Stickstoff in der Eiweisssubstanz, auf $H$-Atome, die einer Enolumlagerung fähig sind wie im Aceton, oder die $H$-Atome in $CH_2O$ usw. Dieser Austausch kann durch Auswaschen mit gewöhnlichem Wasser mehr oder weniger leicht wieder rückgängig gemacht werden. Darüber hinaus gelang es nun beim wachsenden Organismus, schwere Wasserstoffatome auch in solche Kohlenstoffbindungen einzuführen, in welchen sie nicht mehr auswaschbar waren. Nur diese Bindungsart soll als Einbau[2]) bezeichnet werden. Wir werden also im folgenden den „auswaschbaren“ Wasserstoff von dem „eingebauten“ Wasserstoff zu unterscheiden haben[3]).

---

[1]) Klar, R. und Zickler, H., Naturforscher **11** (1934) 205. [2]) In einem Vortrag auf der Bunsen-Gesellschaft (Z. Elektrochem. **40** (1934) 473) wurde das Wort in weiterem Sinne verwandt. [3]) In beiden Fällen handelt es sich um eine

Bei den heterotrophen Pflanzen führten die Versuche bisher nicht zu einem solchen Einbau; denn hier war augenscheinlich der Umstand ungünstig, dass keine Nährstoffe mit eingebautem schwerem Wasserstoff — d. h. keine organischen Verbindungen mit schwerem Wasserstoff am Kohlenstoff — verwandt wurden, deren Synthese bei den geringen bis jetzt zur Verfügung stehenden Wassermengen noch nicht unternommen worden ist[1]). In den Nährlösungen fanden die Pflanzen daher nur solche Stoffe vor, die auswaschbare *D*-Atome enthielten (z. B. in schwerem Wasser aufgelösten Zucker).

Dagegen zeigten Wachstumsversuche mit Grünalgen der Gattungen *Chlamydomonas* und *Scenedesmus*, dass schweres Wasser, wenn auch langsamer als gewöhnliches, vom chlorophyllhaltigen Organismus assimiliert, d. h. eingebaut wird[2]). Der so eingebaute schwere Wasserstoff kann mit gewöhnlichem Wasser nicht mehr ausgewaschen werden.

## I. Die Meßmethodik.

Die Untersuchungen des Einbaus von schwerem Wasserstoff in Organismen erforderten die Bestimmung des Deuteriumgehaltes organischer Substanzen. Hierzu musste zunächst eine Mikromethode ausgearbeitet werden. Sie gliederte sich in:

1. eine Verbrennung der organischen Substanz und
2. die Analyse des Verbrennungswassers auf seinen *D*-Gehalt.

### Die Verbrennungen.

Die Verbrennungen wurden im ersten Teil der Arbeit, bei den Untersuchungen der Hefe, nach Art der von Dubsky angegebenen Halbmikroverbrennung[3]) mit etwa 20 mg Substanz ausgeführt. Die Wägung des Kohlendioxyds und Wassers konnte dabei gleichzeitig zur Kontrolle dienen, ob die betreffende Substanz rein und vor allem genügend getrocknet war, so dass die Ergebnisse nicht durch einen noch vorhandenen Wassergehalt der Substanz gefälscht werden konnten[4]).

---

Aufnahme von *D* in die Trockensubstanz des Organismus im Unterschied zu der von Hevesy und Hofer u. a. festgestellten Aufnahme in das Gewebewasser.

[1]) Wachstumsversuche auf Brenztraubensäure sind im Gange. [2]) Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Naturwiss. **22** (1934) 744. [3]) Beschrieben in: Ortner-Reichel, Praktikum der organischen Chemie. [4]) In einigen Fällen schien, obwohl die Analysenwerte stimmten, die übliche Rohrfüllung mit einem Gemisch von Braunstein und Bleidioxyd zur restlosen Oxydation nicht auszureichen; anscheinend

Als $CaCl_2$-Absorptionsgefäss für das Verbrennungswasser diente ein Pyrexglasrohr, das an beiden Enden in verjüngte Ansatzrohre überging. Nachdem das entstandene Wasser hierin gewogen war, wurde das Gefäss mit einer U-förmigen, durch Hähne abschliessbaren Vorlage verbunden, mit dieser zusammen evakuiert und das Rohr selbst nun in einem elektrischen Widerstandsofen auf 500° C geheizt, während das hierdurch restlos ausgetriebene Wasser in der Vorlage durch Kühlung mit flüssiger Luft ausgefroren wurde.

Verunreinigte Wasserproben, die untersucht werden sollten, wurden ebenfalls im Sauerstoffstrom durch den Verbrennungsofen geschickt, das Wasser diesmal aber ohne Anwendung eines Absorptionsmittels in einer eisgekühlten Vorlage auskondensiert, da es hierbei nicht auf seine quantitative Wiedergewinnung ankam.

Bei den im zweiten Teil der Arbeit beschriebenen Versuchen mit Algen war es schwierig, sich die für eine Halbmikroanalyse nötigen, noch verhältnismässig grossen Substanzmengen zu verschaffen, und da sich überdies bei der DUBSKYschen Methode erneute Schwierigkeiten gezeigt hatten, wurde diese völlig aufgegeben. Das Bleidioxyd hält nämlich leicht grössere Mengen Wasser adsorptiv fest, die auch durch längeres Überleiten von trockenem Sauerstoff nicht entfernt werden können und erst bei der nächsten Analyse durch das neu entstehende Wasser ausgetauscht und verdrängt werden. Da diese Mengen durch konstante Arbeitsbedingungen leidlich konstant gehalten werden, macht sich die Störung bei gewöhnlichen Analysen im allgemeinen nicht bemerkbar; in unserem Falle aber würde eine Wasserprobe zur weiteren Untersuchung kommen, die unter Umständen gar nicht die gleiche Isotopenzusammensetzung hätte wie die verbrannte Substanz.

Dieselbe Schwierigkeit musste bei einer Mikroverbrennung nach Art der PREGLschen in noch verstärktem Masse auftreten, da hier das Verhältnis von Rohrfüllung zu Substanzmenge noch viel ungünstiger ist. Für unsere Zwecke geeignet erschien daher die DENNSTEDTsche Methode, die von A. FRIEDRICH als Mikroverbrennung ausgearbeitet worden ist[1]). Diese Methode kam also mit einigen zweckentsprechenden Abänderungen zur Anwendung:

---

enthielt das Verbrennungswasser noch unverbrannte organische Verunreinigungen, in zwar nur geringer aber doch seine weitere Untersuchung erschwerenden Menge. Diese Schwierigkeiten verschwanden weitgehend, als in einigem Abstand hinter die $PbO_2$-Schicht noch eine etwa 7 cm lange Schicht feinkörniges Kupferoxyd eingeschaltet wurde.

[1]) FRIEDRICH, A., Z. Mikrochem. **10**, 330.

Die Verbrennungen werden im reinen Sauerstoffstrom vorgenommen, dessen Geschwindigkeit durch einen Druckregler nach Angabe PREGLS[1]) eingestellt wird. Der einer Bombe entnommene Sauerstoff wird nach Passieren des Druckreglers und eines Blasenzählers mit 50%iger *KOH* zur Befreiung von allen Verunreinigungen durch einen auf etwa 600° C geheizten Platinasbestofen und eine mit flüssiger Luft gekühlte, mit RASCHIG-Ringen gefüllte Gasfalle hindurchgeschickt, ehe er in das eigentliche Verbrennungsrohr eintritt. Dieses besteht aus Pyrexglas und enthält einen Platinkontakt, ein 10 cm langes, 5 cm breites Platinblech, das spiralig zusammengerollt ist. Die Substanz wird in einem Platinschiffchen verbrannt.

Da das zur Verbrennung kommende pflanzliche Material ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Stickstoff, Schwefel usw. enthält, musste Vorsorge zur Zurückhaltung dieser Elemente getroffen werden. Das üblicherweise hierfür angewendete Mittel — Schiffchen mit Bleidioxyd hinter dem Platinkontakt — erwies sich als völlig unbrauchbar wegen der schon bei der Beschreibung der Halbmikroanalyse erwähnten Eigenschaft des Bleidioxyds, Wasser festzuhalten. Diese Störung machte sich bei den geringeren Wassermengen einer Mikroanalyse noch stärker bemerkbar, wofür ein Beispiel gegeben sei:

Es wurden Algen mit einem *D*-Gehalt, der sich aus späteren Bestimmungen zu 5·3% ergab, abwechselnd mit Algen ohne praktischen *D*-Gehalt verbrannt, und dabei das Bleidioxyd in einer Versuchsreihe auf 200°, in einer anderen sogar auf 300° C konstant erhitzt. Zwischen je zwei Verbrennungen wurde $^1/_2$ bis 1 Stunde lang ein trockener Sauerstoffstrom von 5 $cm^3/min$ hindurchgeleitet, eine Menge, die unter Berücksichtigung des Partialdruckes von Wasserdampf bei Zimmertemperatur theoretisch mehrmals genügen würde, um alles Wasser in das Absorptionsgefäss hinüberzuführen. Bei einer Wägung findet man auch in der Tat die theoretische Wassermenge; die in Tabelle 1 angegebenen gefundenen *D*-Gehalte zeigen aber deutlich,

Tabelle 1.

| Reihenfolge der Verbrennungen | | Im Verbrennungswasser gefundener *D*-Gehalt bei Erhitzen des Bleidioxyds auf 200° C | 300° C |
|---|---|---|---|
| 1. Verbr. | Algen ohne *D*-Gehalt | 0·2% | 0·1% |
| 2. .. | .. mit 5·3% *D*-Gehalt | 2·5% | 3·5% |
| 3. .. | .. ohne *D*-Gehalt | 1·4% | 1·5% |

[1]) PREGL, FR., Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Aufl. Berlin 1930.

dass trotzdem hierbei eine Art Hysterese vorliegt und das Bleidioxyd in Gegenwart des trockenen Sauerstoffs immer noch beträchtliche Mengen Wasser festhält.

Die beschriebenen Schwierigkeiten können umgangen werden, indem man das Bleidioxyd durch eine Spirale aus Silberdraht ersetzt, die von Zeit zu Zeit zur Regeneration im Wasserstoffstrom reduziert und danach im Sauerstoffstrom ausgeglüht wird. Der Teil des Verbrennungsrohres, in dem sich die *Ag*-Spirale befindet, wird während der Analysen auf 200° C geheizt, eine Auskondensation des Verbrennungswassers in ihm wird dadurch verhindert.

An das Verbrennungsrohr wird das Absorptionsgefäss für Wasser mittels eines Schliffes direkt angeschlossen. Es ist in Form eines U-Rohres ausgebildet, das auf der einen Seite mit einem Hahn, auf der anderen mit einer Schliffkappe verschlossen und nachher ohne weiteres an die Hochvakuumapparatur zur Untersuchung des Wassers (siehe unten) angesetzt werden kann. In diesem Absorptionsgefäss wird das Wasser durch Aceton-Kohlensäureschnee[1]) ausgefroren. Die Vermeidung eines Absorptionsmittels vereinfacht die weitere Untersuchung des Wassers.

Zum Auffangen des Kohlendioxyds dient ein mit Hähnen verschliessbares Röhrchen mit Natronkalk und ein etwas kleineres ebensolches mit $CaCl_2$; diese Röhrchen haben die von A. Friedrich angegebene Form[2]). Daran schliesst sich ein Schutzröhrchen mit $CaCl_2$ und eine Mariottesche Flasche[3]) zur Regelung der Druckverhältnisse im Verbrennungsofen und in den Absorptionsgefässen, sowie zur Messung der hindurchgeleiteten Sauerstoffmenge.

Die Verbrennungen werden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 bis 4 $cm^3$/min ausgeführt, was bei einer Rohrweite von 8 mm einer Berührungsdauer der Verbrennungsgase mit dem Platinkontakt von $^1/_2$ bis 1 Minute entspricht und vollständige Oxydation der Gase verbürgt. Der Kontakt muss nach je einigen Analysen mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und in der Bunsen-Flamme ausgeglüht werden. Das Platinschiffchen bleibt etwa 7 cm vor dem auf Rotglut geheizten Platinkontakt. Nach Beendigung der Verbrennung wird durch einen etwas lebhafteren Sauerstoffstrom das Wasser völlig in das Absorptionsgefäss hinübergespült; hierzu reichen 50 $cm^3$ $O_2$ aus.

---

[1]) Nach Gouban, R., Bull. Soc. chim. Belgique **37** (1928) 335. [2]) Friedrich, A., loc. cit. [3]) Pregl, Fr., Mikroanalyse.

### Analyse des Verbrennungswassers.

Zur Ermittlung der Isotopenzusammensetzung des Verbrennungswassers wurde die von A. FARKAS zu einer Mikromethode umgebildete Wärmeleitfähigkeitsmethode von BONHOEFFER und HARTECK verwandt, die ursprünglich nur zur Messung von Ortho-Parawasserstoffkonzentrationen diente[1]), aber jetzt auch zur Messung von Gemischen aus leichtem und schwerem Wasserstoff erweitert worden ist[2]).

Die Anwendbarkeit dieser Methode erfordert natürlich zunächst eine Zersetzung des Wassers. Der hierbei gewonnene Wasserstoff muss möglichst rein sein, da schon geringe Verunreinigungen störende Effekte hervorrufen können. Man misst nämlich die sich im Gleichgewicht einstellende Überhitzung eines Platindrahtes in dem Gasgemisch; durch Vergiftung der Platinoberfläche kann aber die Akkomodation und damit die Wärmeableitung geändert werden.

Die Zersetzung des Wassers wurde an glühendem Wolfram vorgenommen. Die nach der obigen Beschreibung gewonnenen Proben von Verbrennungswasser wurden hierzu in den mit Schliffen versehenen Absorptionsgefässen an die Hochvakuumapparatur, an der sich auch die Leitfähigkeitsmesszelle befand, angeschlossen. Nach mehrmaligem Ausfrieren des Wassers mit flüssiger Luft und Abpumpen der vorher in ihm gelösten Gase wurde eine Kapillarschleuse von wenigen Kubikmillimetern Inhalt mit Wasserdampf bei dem Dampfdruck von etwa 18° C gefüllt. Diese Menge, etwa 0·001 mg, genügte nach der Zersetzung für eine einmalige Messung der Leitfähigkeit des Wasserstoffes, so dass die zur Analyse erforderliche Stoffmenge nach unten allein begrenzt war durch die Schwierigkeit, kleinere Substanzmengen zu verbrennen und mit kleineren Wassermengen zu hantieren, ohne dass die aus den Gefässwänden oder anderen Quellen möglicherweise hinzugelangenden Feuchtigkeitsspuren die Messergebnisse fälschen. In dieser Richtung könnte also die Methode noch wesentlich empfindlicher gestaltet werden.

Auf eine eingehendere Beschreibung der Ausführung der eigentlichen Leitfähigkeitsmessung sowie auf eine Darstellung des Prinzips der Methode kann hier verzichtet werden, da die theoretischen Grundlagen derselben sowie ihre experimentelle Handhabung dieselben sind wie bei der Messung von Ortho- und Parawasserstoff, in welchem Falle

[1]) FARKAS, A., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 344. [2]) FARKAS, L. und FARKAS, A., Nature **32** (1933) 894 und Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 447.

sie von L. und A. FARKAS verschiedentlich ausführlicher beschrieben sind[1]). Es wurde bei Drucken von etwa 0·05 mm *Hg* gemessen, der Gehalt des Gasgemisches an schwerem Wasserstoff lässt sich dabei auf einige Promille genau bestimmen. Es soll nur noch auf einige Einzelheiten hingewiesen werden.

Eine Komplikation gegenüber der *o*- und *p*-Wasserstoffmessung ergab sich beim Messen von leichtem und schwerem Wasserstoff daraus, dass sowohl bei nicht restlosem Einpumpen des Wasserstoffgemisches in die Messzelle als auch beim Abpumpen des Überschusses durch das Metallventil — es wird auf einen bestimmten Druck eingestellt — teilweise Entmischung durch verschieden schnelle Diffusion der beiden Isotopen eintritt, wodurch eine falsche Zusammensetzung des zu untersuchenden Gemisches vorgetäuscht wird. Bei allen sonstigen mit dem Wasser und Wasserstoff vorgenommenen Handhabungen musste stets Bedacht darauf genommen werden, dass das Mischungsverhältnis unverändert blieb. Da es sich bei der Messung der Leitfähigkeit aber immer nur um relative und nicht um Absolutmessungen handelt, war es in diesem Falle ausreichend, wenn man die Messungen und den Vergleich mit bekannten Wasserproben lediglich unter möglichst konstanten und reproduzierbaren Bedingungen ausführte. Es wurde daher immer eine konstante, durch den Dampfdruck bei einer bestimmten Temperatur gegebene Wassermenge zersetzt; es schadete dabei nichts, dass nun der Wasserstoff nur mehr oder weniger vollständig in die Zelle gepumpt wurde und so ein verschieden grosser Überschuss wieder durch das Ventil abgepumpt werden musste. Hierbei wurde allerdings der schwere Wasserstoff etwas angereichert, also ein zu hoher *D*-Gehalt gefunden; die Erhöhung des Wertes zeigte sich aber direkt proportional dem Galvanometerausschlag an der Messbrücke, der bei vorher fest eingestelltem Widerstand ein Mass für den Wasserstoffüberschuss darstellt, so dass einfach auf den Überschuss „Null“ extrapoliert werden konnte.

Durch Spuren von Luft oder Sauerstoff oder andere Verunreinigungen kann sich die Oberfläche des Messdrahtes besonders stark ändern, ebenso auch, wenn die flüssige Luft, in die das Messgefäss dauernd eingetaucht ist, einmal verdampft. Es treten dann unregelmässige, schnelle Schwankungen im Widerstandswert des Messdrahtes

[1]) FARKAS, A., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 344. FARKAS, L.: Über Para- und Orthowasserstoff. In Bd. XII der „Erg. exakt. Naturwiss.“ (1933) 175.

auf. Solche Störungen können leicht behoben werden, wenn man das Messgefäss für mehrere Stunden in heisses Wasser stellt, dabei dauernd abpumpt und den Draht auf etwa 300° C heizt.

### II. Hefewachstums- und -austauschversuche.

Die Nährlösungen für die Wachstumsversuche mit Bäckerhefe wurden nach Angabe von R. BRÜCKNER[1]) hergestellt [auf 10 cm³ Wasser mit einem Deuteriumgehalt von 10 Atomproz.[2]) 0·8 g Saccharose, 0·05 g *Ca*-Lactat und verschiedene anorganische Salze]. Zu je 10 cm³ dieser Lösungen wurden 160 mg frischer Hefe von 25% Trockengehalt gegeben. Der Wassergehalt der Hefe kann im Verhältnis zu der Wassermenge der Nährlösungen bei der Auswertung der Versuche unberücksichtigt bleiben. Die Hefe wuchs auf etwa die dreifache Menge an; das Wachstum war bei 30° C und guter Durchlüftung innerhalb von 36 Stunden beendet. Hierauf wurde die Hefe abzentrifugiert, noch zweimal mit ein paar Tropfen Wasser von der *D*-Konzentration der Nährlösung zum Auswaschen der Nährsalze aufgerührt und wieder abzentrifugiert, schliesslich im Trockenschrank bei 60° 2 Stunden vorgetrocknet, bei 105° einige Stunden weiter und im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Ergebnisse der anschliessenden Analysen sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die verhältnismässig grossen Aschengehalte sind auf unvollständiges Auswaschen der Nährsalze zurückzuführen; auf eine grössere Genauigkeit der *C*- und *H*-Bestimmung wurde kein Wert gelegt.

In Parallelversuchen wurden die gleichen Hefemengen in ebenfalls 10 cm³ schwerem Wasser, aber ohne Zugabe von Nährstoffen, 24 bis 36 Stunden geschüttelt, also ebensolange wie die Wachstumsversuche gedauert hatten. Es sollte hierdurch entschieden werden, ob oder wieweit das im Verbrennungswasser der Wuchshefen beobachtete Auftreten von schwerem Wasserstoff einfach auf Austausch zwischen Wasserstoffatomen der Hefe und des Wassers zurückzuführen ist. Der bei diesen Schüttelversuchen gefundene Deuteriumgehalt des Verbrennungswassers von etwa 3% (siehe ebenfalls Tabelle 2), entspricht dem zwischen Cellulose bzw. Eiweiss (Ovalbumin) und Wasser von K. RUMMEL beobachteten Austausch[3]). Dieser umfasst bei der

---

[1]) BRÜCKNER, R., Z. ges. Brauwesen **1931**, 128. [2]) Die folgenden Prozentangaben des *D*-Gehaltes bedeuten stets Atomprozente. [3]) Mitgeteilt von K. F. BONHOEFFER in einem Vortrag auf der Tagung der BUNSEN-Gesellschaft 1934. Z. Elektrochem. **40**, 469.

Cellulose die Hydroxylwasserstoffatome, d. h. von 10 $H$-Atomen 3, also 30 % des gesamten Wasserstoffes. Ein Austausch der Hydroxylwasserstoffatome wird ferner bei Saccharose gefunden[1]), so dass man ihn auch bei anderen Kohlehydraten wie Glykogen erwarten kann. Ebenso findet bei Eiweiss ein Austausch statt, und zwar entfallen hier auf jedes $N$-Atom etwa zwei austauschbare $H$-Atome, das sind aber bei rund 15 % Stickstoff- und 7 % Wasserstoffgehalt des Eiweisses ebenfalls etwa 30 % aller $H$-Atome. Glykogen, sonstige Kohlenhydrate und Eiweiss sind nun die Hauptbestandteile der Hefe, so dass auch bei ihr ein Austausch von etwa 30 % der vorhandenen Wasserstoffatome verständlich ist.

Tabelle 2. Hefewachstums- und -austauschversuche.

| Nr. | Bemerkungen | Asche % | In der aschefreien Substanz $C$ % | In der aschefreien Substanz $H$ % | $D$-Gehalt des Verbrennungswassers % | Eingeführtes $D$ in % des Gesamtwasserstoffs der Substanz |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **1. Versuchsreihe.** | | | | | |
| 1 | Gewöhnliche Hefe | 9·8 | 48·0 | 7·2 | 0·15[2]) | — |
| 2 | Desgl. | 8·0 | 48·1 | 6·5? | — | — |
| 3 | Innerhalb von 36 Std. in 11·7%-tigem Wasser auf die 3fache Menge angewachsen[3]) | 12·9 | 49·2 | 7·1 | 3·1 | 26·5 |
| 4 | Desgl. | 23·7 | 45·0? | 7·6 | 3·0 | 26 |
| 5 | Mit 11·7%igem Wasser 24 Std. geschüttelt | 7·1 | 49·0 | 7·3 | 3·0 | 26 |
| | **2. Versuchsreihe.** | | | | | |
| 6 | Gewöhnliche Hefe | 9·3 | 48·8 | 7·0 | — | — |
| 7 | Mit 11·7%igem Wasser 36 Std. geschüttelt | 7·4 | 47·9 | 6·6 | 3·2 | 27 |
| 8 | Innerhalb von 36 Std. in 11·7%-tigem Wasser auf die 1·5fache Menge angewachsen[3]) | 9·5 | 50·9 | 6·9 | 3·4 | 29 |
| 9 | Desgl. | 8·5 | 49·7 | 7·4 | 2·8 | 24 |

Es ergibt sich also, dass für die auf dreifache Substanzmenge angewachsenen Hefen nur ein Austausch und kein merklicher Einbau

[1]) Bonhoeffer, K. F. und Brown, G. W., Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 171.
[2]) Die gewöhnliche Hefe enthält natürlich praktisch keine $D$-Atome, die Fehlergrenze der Bestimmungen beträgt aber etwa 2‰. [3]) Nach Auflösen des Zuckers $D$-Gehalt des Wassers in der Nährlösung infolge Austausches mit den $OH$-Gruppen des Zuckers etwa 11·5 bis 11·6 %.

stattfindet. Bei heterotrophen Pflanzen führten also die Versuche, schweren Wasserstoff in direkte Kohlenstoffbindungen, d. h. nicht auswaschbar einzubauen, bisher nicht zum Ziele, offenbar weil in dem Zucker, der als Nährstoff diente, auch nur die Hydroxylgruppen schweren Wasserstoff enthielten. Bei der Inversion des Rohrzuckers und beim Aufbau neuer Di- und Polysaccharide aus den entstandenen Hexosen wird demnach, wie auch leicht verständlich, hieran nichts geändert. Ob bei der Synthese der Eiweisskörper, die über kleinere Spaltstücke verlaufen muss, schwerer Wasserstoff eingebaut wird, lässt sich vorderhand noch nicht entscheiden angesichts der nicht allzu grossen Genauigkeit der Versuche und des verhältnismässig kleinen Anteils, den das neugebildete Eiweiss gegenüber der gesamten Hefemenge unter Berücksichtigung der alten Substanz darstellt.

## III. Versuche mit assimilierenden Pflanzen.

### 1. Beschreibung der Versuche.

#### Wachstumsversuche.

Im Anschluss an die Hefeversuche züchteten wir einzellige Grünalgen in schwerem Wasser, und zwar zunächst eine Art der Gattung *Chlamydomonas*, welche uns Herr Moebus durch Vermittelung von Herrn Zickler zur Verfügung stellte. Aus Wasser von 12 % $D$-Gehalt wurde durch Auflösen der entsprechenden Salze eine Knopsche Nährlösung der halben üblichen Konzentration bereitet und in einem Glaskolben, der nur durch einen sterilisierten Wattepfropf verschlossen war, mit den Algen an einem hellen Nordfenster aufgestellt. Durch Diffusion gelangte genügend $CO_2$ in die Lösung, gleichzeitig nahm aber durch Austausch mit dem Wasserdampf der Atmosphäre der $D$-Gehalt des Wassers im Laufe der über längere Zeit erstreckten Versuche etwas ab:

| | | |
|---|---|---|
| $D$-Gehalt | ursprünglich, pyknometrisch bestimmt | 12·15 % |
| ,, | nach 48 Tagen, mit der Leitfähigkeitsmethode bestimmt | 12·0 ,, |
| ,, | nach 119 Tagen, mit der Leitfähigkeitsmethode bestimmt | 10·7 ,, |
| ,, | nach 134 Tagen, pyknometrisch bestimmt | 10·49 ,, |

Die Algen, die in diese Nährlösung zum Wachsen eingesetzt wurden, waren vorher schon aus einer kleineren Ausgangsmenge auf dieselbe Weise in 10·2 %igem Wasser herangezüchtet worden, um den

Anteil an „leichten" Algen, also solchen, die in gewöhnlichem Wasser gewachsen waren, möglichst klein zu halten. Dieser Anteil wurde bei den Versuchen nicht genau bestimmt, aber dadurch eliminiert, dass später, wenn sich die Algen genügend vermehrt hatten, die Hauptmenge zur Untersuchung isoliert, der Rest aber zum Weiterwachsen für eine nochmalige zweite Bestimmung in derselben Lösung belassen wurde.

Bei späteren Versuchen im Winter sollte das Wachstum möglichst beschleunigt sowie ein Wasserverlust durch Verdunsten vermieden werden, da teilweise höher konzentriertes schweres Wasser zur Verwendung kam. Die Züchtung wurde daher in ähnlicher Weise vorgenommen, wie O. WARBURG es bei seinen Assimilationsversuchen mit der Grünalge *Chlorella* beschreibt[1]). Die Kulturgefässe waren mit Schliff und zu einer Kapillare ausgezogenem Gaseinleitungsrohr versehen. Es wurde ein Luftstrom, dem 4 Volumproz. $CO_2$ zugesetzt waren, mit einer Geschwindigkeit von etwa $^1/_2$ Liter/Tag hindurchgeleitet. Die Gefässe befanden sich in einem Abstand von 7 bis 10 cm von einer 60 Wattlampe, die ununterbrochen brannte und durch fliessendes Wasser gekühlt war. Die Algen, die sich langsam zu Boden setzten, wurden täglich einmal aufgeschüttelt.

Zu den letzten Versuchen in Wasser von 47 % $D$-Gehalt wurde die unter unseren Bedingungen etwas schneller wachsende, der *Chlorella* verwandte Algenart *Scenedesmus acutus* benutzt, die wir der Freundlichkeit von Herrn NODDACK verdankten. Diese Alge lebt in Zellkolonien von je vier Einzelzellindividuen ebenfalls freischwebend im Wasser, besitzt aber im Gegensatz zu *Chlamydomonas* keine Eigenbeweglichkeit.

## Bestimmung des $D$-Gehaltes in den Algen.

Die Analyse der Algen verlief folgendermassen: Die Algen wurden abzentrifugiert und ohne weiteres Auswaschen der Nährsalze, um das Gleichgewicht der austauschbaren Wasserstoffatome nicht zu stören, in einen Vakuumexsiccator gebracht. Die Trocknung geschah über $P_2O_5$ im Ölpumpenvakuum (etwa 1 mm $Hg$); hierbei war schon nach 1 Stunde praktisch Gewichtskonstanz erreicht. Zur Sicherheit wurden die Algen aber stets 12 bis 24 Stunden im Exsiccator belassen, ehe sie zur weiteren Analyse kamen.

---

[1]) WARBURG, O. und NEGELEIN, E., Z. physik. Chem. **102** (1922) 250.

**Beispiel einer Analysenreihe.**

| Nr. | Einwaage mg | Aschengehalt % | % $C$ in der aschefreien Substanz |
|---|---|---|---|
| 1 | 3·43 | 35·4 | 49·5 |
| 2 | 3·49 | 33·3 | 47·0 |
| 3 | 3·63 | 34·2 | 48·1 |

Der Aschegehalt blieb auch bei längerem Auswaschen der Algen mit destilliertem Wasser unverändert. Bei seiner Höhe und bei den verhältnismässig kleinen Substanzmengen, die zur Verbrennung kamen, sowie bei der Art der Absorptionsgefässe war wohl keine grössere Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmungen zu erwarten. Sie reicht aber vollkommen aus, um mit Sicherheit beurteilen zu können, dass die Trocknung genügend war, die Algen also keine irgendwie in Betracht kommenden Wassermengen mehr enthielten.

Die Absorptionsgefässe für das Verbrennungswasser wurden kurz vor Gebrauch stets an der Ölpumpe gründlich ausgeheizt, denn eine Wasserhaut auf der Glasoberfläche im Innern der Gefässe konnte bei der Bestimmung schon merklich stören, da bei einer Analyse nur etwa 1·5 mg Verbrennungswasser gebildet wurde. Bei dem Ver-

Tabelle 3. Beispiele für die Bestimmung des *D*-Gehaltes durch eine Analysenreihe.

| 1. Beispiel: | | Gefundener *D*-Gehalt des Wasserstoffes | |
|---|---|---|---|
| 1. Analysenreihe | 1. Leichte Algen | 0·0% | |
| | 2. Schwere „ | | 4·9% |
| | 3. Leichte „ | −0·1% | |
| 2. Analysenreihe | 4. Schwere „ | | 4·2% |
| | 5. Schwere „ | | 5·3% |
| | 6. Leichte „ | 0·4% | |
| 3. Analysenreihe | 7. Leichte „ | 0·2% | |
| | 8. Schwere „ | | 4·8% |
| | 9. Schwere „ | | 5·3% |
| | Wahrscheinlichster Wert | | 5·3% |
| 2. Beispiel: | | | |
| | 1. Schwere Algen | 5·85% | |
| | 2. „ „ | 6·2 „ | |
| | 3. „ „ | 6·15 „ | |
| | Wahrscheinlichster Wert | 6·2 % | |

**(Im ersten Beispiel waren zwischen 2 und 3 sowie zwischen 5 und 6 bei der Bestimmung des *D*-Gehaltes Eichwertsbestimmungen mit Wasser von 5·5% *D*-Gehalt eingeschoben worden.)**

brennungsofen zeigte sich noch eine kleine Nachwirkung im Sinne des S. 373 bei der zuerst verwandten $PbO_2$-Füllung beschriebenen Effektes: Zu Beginn einer neuen Analysenreihe und besonders, wenn vorher gewöhnliche leichte Algen verbrannt worden waren, ergab sich bei „schweren" Algen eine geringe Erniedrigung des gefundenen *D*-Gehaltes, wie aus Tabelle 3 zu erkennen ist. Bei einer Serie von Bestimmungen kommt also durchweg den höheren Werten ein grösseres Gewicht zu, was bei der späteren Auswertung der Versuche berücksichtigt werden musste. Aus diesem Grunde wurden auch stets zwei oder drei Analysen der zu untersuchenden Algenprobe hintereinander ausgeführt.

### Austauschversuche.

Wie bei der Hefe, so wurden auch bei den Algen Austauschversuche angestellt, um zu bestimmen, welcher Anteil des Gesamtwasserstoffes austauschbar gebunden ist. Da die Erwartung, hier ähnliche Werte wie bei der Hefe zu finden, sich nicht bestätigte, ergab sich die Notwendigkeit, diese Versuche etwas stärker zu variieren sowohl hinsichtlich der Versuchsdauer als auch der Temperatur. Die Wassermengen waren im Verhältnis zu den Algenmengen stets so bemessen, dass sich die *D*-Konzentration während der Versuche praktisch nicht änderte. Die Algen wurden entweder in verschlossenen Reagenzgläsern in dem betreffenden Wasser, in dem der Austausch beobachtet werden sollte, suspendiert, bei Zimmertemperatur stehengelassen und nur von Zeit zu Zeit aufgeschüttelt, oder aber sie wurden in einem mit Rückflusskühler und in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometer versehenen Glaskölbchen auf dem Wasserbade bei der betreffenden Temperatur konstant gehalten. Im allgemeinen waren die betreffenden Algenproben vorher nur möglichst weitgehend abzentrifugiert und wurden dann ohne weiteres mit destilliertem Wasser zum Austausch angesetzt, oder aber sie waren — und in diesen Fällen wird das später ausdrücklich vermerkt werden — vorher im Vakuum gewichtskonstant getrocknet. Die weitere Verarbeitung nach Beendigung des Austausches geschah ebenso wie bei den Wachstumsversuchen.

### 2. Ergebnisse der Austauschversuche.

Die Austauschversuche, zusammengestellt in Tabelle 4 und 5, wurden in zwei Richtungen angestellt:

Einmal wurden gewöhnliche Algen in schweres Wasser gebracht; unter der Annahme, dass nach Einstellung des Gleichgewichtes für

ein $D$-Atom die Bindung im Wasser und die an einer austauschbaren Stelle der organischen Substanz, etwa an einer Hydroxylgruppe, die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, gibt dann das Verhältnis $D$-Konzentration in der Trockensubstanz zu $D$ im Wasser sofort an, welcher Bruchteil des Gesamtwasserstoffes austauschbar ist.

Umgekehrt wurden Algen, die in schwerem Wasser gewachsen waren, bei denen also die austauschbaren Wasserstoffatome entsprechend der Konzentration des Wuchswassers schon durch $D$-Atome ersetzt waren, in gewöhnliches leichtes Wasser gebracht. In diesem Falle ergibt entsprechend die Abnahme des $D$-Gehaltes der Trockensubstanz während des Austauschversuches den Anteil an austauschbarem Wasserstoff. Die Austauschversuche waren ganz allgemein nicht sehr reproduzierbar, innerhalb der Versuchsschwankungen stimmen aber die für den austauschbaren Anteil auf diesen beiden Wegen gefundenen Werte überein.

Als bei den zuerst in der Kälte angestellten Versuchen (Nr. 1, 2, 6) ein wesentlich kleinerer Prozentsatz für den Austausch als bei der Hefe gefunden wurde, konnte man zunächst denken, dass sich bei den Algen aus irgendwelchen Gründen das Gleichgewicht so langsam einstellt, dass es hier noch nicht erreicht war. Die Versuche wurden daher bei höheren Temperaturen wiederholt, wo man eine schnellere Einstellung erwarten durfte. Auch dann ergab sich kein grösserer Austausch. Da der beobachtete Austausch nicht von der Zeitdauer der Versuche abhängt, z. B. ergab ein 11-Stundenversuch (Nr. 3) innerhalb der Versuchsgenauigkeit denselben Wert wie ein (68 + 90)-Stundenversuch (Nr. 4b), kann man praktisch mit einer Gleichgewichtsstellung rechnen. Überdies fällt die Dauer dieses letzten Austauschversuches schon in die Grössenordnung der kürzesten Wachstumsversuche, so dass eine Verwendung des gefundenen Austauschwertes auch von dieser Seite aus seine Berechtigung erfährt.

Bei einigen Versuchen waren die Algen vorher im Vakuum gewichtskonstant getrocknet worden. Versuch Nr. 4c zeigt, dass Wasserstoffatome, die vorher durch Behandeln mit schwerem Wasser durch $D$-Atome ersetzt waren, auch nach dem Trocknen noch wieder rückwärts gegen gewöhnliche $H$-Atome ausgewechselt werden. Auch nach einer solchen Vorbehandlung ergibt sich kein grösserer Austausch.

Warum bei den Scenedesmusversuchen mit 47 %igem Wasser (Nr. 5 und 8) ein noch geringerer Prozentsatz an austauschbaren

Wasserstoffatomen gefunden wurde, ist nicht geklärt. Im folgenden soll mit einem Mittelwert von 12% für den Austausch gerechnet werden.

Tabelle 4. Austausch der Wasserstoffatome von Algen in der Richtung leicht → schwer.

| Nr. | Bemerkungen | Dauer des Versuches Stdn. | Temperatur in Grad | D-Gehalt des Austauschwassers % | D-Gehalt des Wasserstoffs der Algen vorher % | D-Gehalt des Wasserstoffs der Algen nachher % | | Auswaschbarer Wasserstoff in % des Gesamtwasserstoffs |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | *Chlamydomonas.* | | | | |
| 1 | Lufttrocken | 65 | 20 | 12·0 | 0·0 | 0·85 | | 7 |
| 2 | Lufttrocken | 90 | – 25 | 12·0 | 0·0 | 1·0 | | 8 |
| 3 | | 11 | 50 | 10·6 | 0·0 | 1·75<br>1·5 | 1·6 | 15 |
| 4a | | 68 | ∼ 60 | 10·0 | 0·0 | 0·9<br>0·9<br>0·8 | 0·9 | |
| 4b | Eine Probe von 4a wieder angesetzt [1] | + 90 | 50—65 | 10·0 | 0·9 | 1·4 [2]<br>1·0 | 1·1 | 11 |
| 4c | 2. Probe von 4a mit leichtem Wasser z. rückwärtigen Austausch angesetzt [1] | 20 | ∼ 60 | 0 | 0·9 | 0·3 | | |
| | | | | *Scenedesmus.* | | | | |
| 5 | [1] | 41 | 62 | 46·6 | 0 | 1·4<br>1·1 | | 2 - 3 |

Tabelle 5. Austausch in der Richtung schwer → leicht.

| Nr. | Bemerkungen | Dauer des Versuches Std. | Temperatur in Grad | D-Gehalt des Wuchswassers % | D-Gehalt des Wasserstoffs der Algen vorher % | D-Gehalt des Wasserstoffs der Algen n. Schütteln mit gew. Wasser % | | Auswaschbarer Wasserstoff % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | *Chlamydomonas.* | | | | |
| 6 | | 40 | 20—25 | 12·0 | 5·3 | 3·7 | | 12·5 |
| 7 | | 51 | 50 | 11·1 | 6·2 | 4·4 [2]<br>4·9<br>5·0 | 4·9 | 11 |
| | | | | *Scenedesmus.* | | | | |
| 8 | [1] | 20 | 72 | 46·6 | 19·8 | 16·8<br>19·5? | | 7 |

[1]) Nach Trocknen im Vakuum. [2]) Hysterese des Verbrennungsofens.

**3. Ergebnisse der Wachstumsversuche.**

Die Ergebnisse der Wachstumsversuche sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefasst.

Tabelle 6.

Wachstum von *Chlamydomonas* in Wasser von etwa 12 % *D*-Gehalt.

Wasser zu Beginn der Versuche enthielt 12·15 % *D*.

1. Bestimmung nach 36 Tagen, Wasser enthielt noch 12·0 % *D*, die Trockensubstanz der Algen 5·3 % *D* (siehe Tabelle 3), davon nicht austauschbar 3·7 % (siehe Tabelle 5).

2. Bestimmung: Nachgewachsene Algen nach 119 Tagen, Wasser enthielt noch 10·7 % *D*.

| | |
|---|---|
| Gewöhnliche Algen verbrannt | 0·15 (Fehlergrenze) |
| Schwere Algen, 1. Verbrennung | 5·85 |
| 2. „ | 6·2 |
| 3. „ nach nochmal. Trocknen | 6·15 |
| Eichwasser | (9·0) |
| Wasser aus der Nährlösung | 10·7 |

Die Trockensubstanz der Algen enthielt 6·2 % *D*, davon nicht austauschbar 4·9 % (Tabelle 5).

3. Bestimmung: Zum zweiten Male nachgewachsene Algen nach 134 Tagen, Wasser enthielt noch 10·49 % *D*.

| | |
|---|---|
| Schwere Algen, 1. Verbrennung | 5·8 |
| 2. „ | 6·3 |
| 3. „ | 6·0 |
| Eichwasser | (5·5) |

Die Trockensubstanz der Algen enthielt 6·1 % *D*.

Tabelle 7.

Wachstum von *Scenedesmus acutus* in Wasser von 46·6 % *D*-Gehalt.

1. Bestimmung: Algen nach 16 Tagen abzentrifugiert, enthielten noch wesentliche Mengen Ausgangssubstanz.

| | |
|---|---|
| 1. Verbrennung | 18·9 |
| 2. „ | 19·9 |
| Eichwasser | (24·0) |
| 3. Verbrennung | 19·6 |
| *D*-Gehalt der Trockensubstanz | 19·8 |

2. Bestimmung: Nachgewachsene Algen nach weiteren 11 Tagen, enthielten immer noch etwas Ausgangssubstanz.

| | |
|---|---|
| 1. Verbrennung | 27·5 |
| 2. „ | 31·3 |
| Eichwasser | (24·0) |
| *D*-Gehalt der Trockensubstanz | 31·3 |

Extrapolierter *D*-Gehalt der in dem betreffenden Wasser neugewachsenen Algen 33·0 %.

Zu den Chlamydomonasversuchen ist zu bemerken, dass der von der ersten zu den beiden letzten Bestimmungen noch stark ansteigende $D$-Gehalt wohl den Eindruck einer „Gewöhnung" der Algen an Deuterium erwecken könnte, so dass sie es allmählich in etwas besserem Verhältnis aufnehmen. Aber der Anstieg lässt sich unter Hinzunahme der Fehlergrenze auch ohne Annahme einer Gewöhnung erklären aus einem noch vorhandenen geringen Anteil an Algen, die in gewöhnlichem Wasser bzw. dann später in dem Wasser mit 10·2 % $D$-Gehalt vor Einsatz in das 12 % ige schwere Wasser gewachsen waren[1]). Eine Gewöhnung ist durch die Versuche natürlich nicht ausgeschlossen, aber ein solcher Effekt wäre wohl nicht so gross, dass man ihn bei der bisherigen Messgenauigkeit mit Sicherheit nachweisen könnte.

Bei den Scenedesmusversuchen war die Ausgangsmenge, die in gewöhnlichem Wasser gewachsen war, im Verhältnis wesentlich grösser, was auch sofort aus dem Unterschied zwischen der ersten und zweiten Bestimmung hervorgeht. Hier muss man sogar annehmen, dass auch bei der zweiten Bestimmung immer noch etwas Ausgangssubstanz vorlag und der wahre $D$-Gehalt, d. h. der von Algen, die sämtlich in dem 47 % igen Wasser gewachsen sind, noch etwas höher liegt. Es soll als extrapolierter Wert hierfür 33 % angesehen werden.

### 4. Diskussion der Ergebnisse an Algen.

Aus den mitgeteilten Versuchen lässt sich zusammenfassend folgendes entnehmen:

Algen, die in Wasser mit grösserem $D$-Gehalt gewachsen sind, enthalten in ihrer Trockensubstanz etwa halb so viel schweren Wasserstoff wie das Wasser, das sie bei der Assimilation zu ihrem Aufbau vorfanden. Von diesem schweren Wasserstoff ist nur ein geringerer Teil, etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ mit gewöhnlichem Wasser wieder auswaschbar, selbst bei längerer Berührungsdauer mit leichtem Wasser. Dieser Anteil bleibt auch bei grösserer Variation der Auswaschbedingungen ziemlich konstant, ob man beispielsweise in der Kälte oder bei 50° bis 70° C untersucht, ob man noch feuchte, lebensfähige Algen oder aber vorher im Vakuum scharf getrocknete Algen zu diesen Versuchen verwendet. Auf den Gesamtwasserstoff umgerechnet, beträgt der aus-

[1]) Der beobachtete Effekt wurde z. B. vorgetäuscht durch 8 mg Algen aus gewöhnlichem Wasser, die in dem 12 % igen schweren Wasser auf 30 mg, auf die zuerst gewonnene Menge, weiterwachsen. Die in Wirklichkeit eingesetzte Menge war allerdings kleiner.

waschbare Anteil also 10 bis 15 %, und somit erheblich weniger als bei der Hefe, ohne dass man zunächst eine Deutung hierfür geben könnte. Trotzdem ist der *D*-Gehalt der in 12 %igem schwerem Wasser gewachsenen Algen noch etwa doppelt so gross wie der von Hefe, die unter gleichen Bedingungen wuchs, ihren „Rohstoff"-Bedarf aber im wesentlichen aus Zucker deckte.

Der grössere Teil des in der Trockensubstanz der Algen nachgewiesenen Deuteriums muss daher im früher definierten Sinne als in die organische Substanz eingebaut betrachtet werden. Es ergibt sich somit, dass bei dem Aufbau der Organismen auch schwerer Wasserstoff an Stelle des leichten treten, diesen teilweise ersetzen kann; nach den Befunden in 47 %igem schwerem Wasser erscheint es sogar durchaus lohnend zu versuchen, auch sämtlichen leichten Wasserstoff durch Deuterium zu ersetzen, da ja zunächst keine Schädigungen oder irgendwelche auffallenden Veränderungen der Algen eintreten. Solche Versuche sind im Gang.

Der bei der Analyse gefundene *D*-Gehalt setzt sich demnach additiv zusammen aus dem Hauptanteil, welcher fest eingebaut, und aus einem kleineren Teil, welcher auswaschbar gebunden ist. Setzt man für den auswaschbaren Anteil den empirisch gefundenen Wert von 12 % als den wahrscheinlichsten an, so ergibt sich für das Verhältnis:

*D* im Wuchswasser zu eingebautem *D* in der Algensubstanz bei dem (am Schluss) 10·5 %igen Wuchswasser *(Chlamydomonas)* ein Wert von 2·14 und bei dem 46·6 %igen Wasser *(Scenedesmus)* 1·66 (unter Verwendung des extrapolierten Wertes 33·0 %).

Wenn den so ermittelten Werten auch noch beträchtliche Unsicherheiten anhaften, so kann man doch versuchen, aus diesen Verhältnissen die relativen Geschwindigkeiten zu berechnen, mit denen *H* und *D* eingebaut werden:

Es sei $\alpha$ dieses Geschwindigkeitsverhältnis,
$100x$ der Prozentgehalt des Wuchswassers an *D*,
also $100(1-x)$ der an *H*,
$100y$ der Gehalt an eingebautem *D* in der Algensubstanz.

*H*- und *D*-Atome stehen den Pflanzen dann im Verhältnis $(1-x):x$ zur Verfügung, es werden also auf je $x$ *D*-Atome $\alpha\,(1-x)$ *H*-Atome aufgenommen, und es muss $\frac{x}{\alpha(1-x)+x} = y$, dem eingebauten Bruchteil des *D*-Gehaltes der Trockensubstanz sein.

$$\frac{x}{y} = \alpha - x(\alpha - 1) \qquad (1) \qquad\qquad \alpha = \frac{x}{y}\cdot\frac{1-y}{1-x}. \qquad (1\text{a})$$

Aus Formel (1) erkennt man, dass das oben aus den Versuchen bestimmte Verhältnis $x/y$ in der Tat, wie es die Versuche ergeben, mit wachsendem $x$ abnehmen muss, wenn man, wie es bei Ableitung der Formel geschehen ist, die Annahme macht, dass das Verhältnis der Geschwindigkeiten, mit denen $H$- und $D$-Atome aufgenommen werden, unabhängig von der $D$-Konzentration ist. Da die für $x/y$ gefundenen Werte sich gut Formel (1) mit einer Konstanten $\alpha = 2{\cdot}3$ anpassen [nach Formel (1a) ergibt sich für $x = 0{\cdot}105$ $\alpha = 2{\cdot}27$ und für $x = 0{\cdot}466$ $\alpha = 2{\cdot}29$], kann man vielleicht rückwärts schliessen, dass diese Voraussetzung zutrifft.

Falls Formel (1) für noch höhere Prozentgehalte ihre Gültigkeit behält, was noch zu erweisen wäre, müsste $x/y$ linear gegen 1 gehen, wenn man zu reinem schwerem Wasser übergeht. Der Grenzwert 1 muss natürlich auch erreicht werden, wenn die Formel nicht mehr gilt, also $x/y$ für grosse $x$ keine lineare Funktion von $x$ mehr ist, denn die Algen können in reinem schwerem Wasser, wenn sie darin noch wachsen, ihre Substanz auch nur mit $D$-Atomen aufbauen.

Aus der vorhandenen Konzentrationsunabhängigkeit der Grösse $\alpha$ könnte man vielleicht folgern, dass sie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten $k_H/k_D$ der die Geschwindigkeit der Assimilation bestimmenden Teilreaktion angibt, wenn man diese Teilreaktion einmal mit $H$, einmal mit $D$ verlaufen lässt. Dann müssten, immer vorausgesetzt, dass keine sonstigen störenden Einflüsse der $D$-Atome auftreten, in reinem schwerem Wasser die Algen unter sonst gleichen Bedingungen einfach $\alpha$-mal langsamer wachsen als in gewöhnlichem.

Ein Teil der in voranstehender Arbeit beschriebenen Versuche wurde als ein „Ein Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens von schwerem Wasserstoff" von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a. M. mit dem Hans und Kurt Ladenburg-Preis ausgezeichnet.

Herrn K. Rummel sei an dieser Stelle nochmals für Herstellung des für die Versuche benötigten schweren Wassers sowie für Ausführung pyknometrischer Bestimmungen gedankt.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie.

# Bestimmung der Dissoziationskonstante eines im Wasser schwerlöslichen Amins (Tri-*n*-butylamin).

Von

**P. Damsgaard-Sørensen** und **A. Unmack.**

(Eingegangen am 11. 2. 35.)

Die Bestimmung der Dissoziationskonstante eines sehr schwerlöslichen Amins bietet gewisse Schwierigkeiten. Bei konduktometrischen Messungen der sehr verdünnten Lösungen bekommt man nur den richtigen Wert für die Leitfähigkeit des betreffenden Stoffes, wenn für den Carbonatgehalt rechnerisch korrigiert wird. Der Totalgehalt an Kohlensäure wird aus einer Titration von $p_H = 9$ bis $p_H = 5$ ermittelt. Die Berechnung der Korrektion wird an dem Beispiel des Tri-*n*-butylamins (Löslichkeit: 0·0002 Mol/Liter) gezeigt. Bei dem beschriebenen Verfahren wird bei 18° die Dissoziationskonstante dieses Amins zu $6·7 \cdot 10^{-4}$ ($p_K = 3·17$) gefunden. Dieser Wert ist wahrscheinlicher als der früher von Hall und Sprinkle gefundene Wert ($p_K$ etwa 4·1), weil dem letzteren eine unwahrscheinlich grosse Differenz der $p_K$-Werte für Di-*n*-butylamin und Tri-*n*-butylamin entspricht.

Bei einigen kinetischen Untersuchungen im chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen war es von Bedeutung für Prof. Biilmann die Dissoziationskonstante des Tri-*n*-butylamins zu kennen. Einem Wunsch von Prof. Biilmann folgend haben wir im chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Hochschule eine solche Bestimmung durchgeführt.

Wegen der Schwerlöslichkeit des Amins war seine Dissoziationskonstante bisher nur durch eine unsichere Extrapolation, aus Messungen in wässerigem Alkohol[1]) erhalten (seine Löslichkeit in Wasser haben wir zu etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter bei 18° bestimmt). Durch Anwendung von sehr reinem Wasser und sorgfältiger Ausschliessung von Verunreinigungen, namentlich Kohlensäure, ist es uns aber gelungen, zuverlässige Leitfähigkeitsmessungen in wässerigen Lösungen durchzuführen und daraus die Dissoziationskonstante des Amins zu $6·7 \cdot 10^{-4}$ bei 18° zu berechnen.

Das von uns verwendete Präparat wurde von Prof. Biilmann zur Verfügung gestellt. Es war von Fraenkel & Landau geliefert und im Laboratorium von Prof. Biilmann umdestilliert worden (Sdp. 211° bis 213°; Walden und Birr[2]) geben 212° an).

[1]) Hall, N. F. und Sprinkle, M. R., J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 3469.
[2]) Walden, P. und Birr, E. J., Z. physik. Chem. (A) **160** (1932) 45.

Für das Äquivalentgewicht des Präparates fanden wir durch Titration mit Salzsäure folgende Ergebnisse:

| Amin g | 0·1000 norm. $HCl$ cm³ | Äquivalentgewicht gefunden | | $(C_4H_{11})_3N$ ber. |
|---|---|---|---|---|
| 0·3587 | 19·35 | 185·4 | 185·5 | 185·2 |
| 0·3246 | 17·50 | 185·5 | | |
| 0·4176 | 22·47 | 185·8 | | |
| 0·3436 | 18·53 | 185·4 | | |

Die Titration wurde in kleinen Kolben (50 cm³) durchgeführt, um Verluste durch Verdampfung zu vermeiden. Als Indikator wurde Methylrot verwendet. Das Amin wurde sehr stark am Glas adsorbiert, und, um vollständige Neutralisation zu erzielen, war es notwendig, zuerst den Kolben mit dem Amin mit einem kleinen Überschuss von Salzsäure $^1/_2$ Stunde zu schütteln und dann mit *NaOH* zurückzutitrieren.

Die gefundenen Werte des Äquivalentgewichtes stimmen innerhalb ein paar Promille mit dem berechneten Wert überein. Sämtliche Werte sind jedoch ein wenig zu hoch. Eine Erklärung dieser Abweichung geben unsere Titrationsresultate der Aminlösungen. Bei der von uns benutzten, unten näher beschriebenen Analysemethode fanden wir nämlich, dass das Amin Spuren einer schwachen Säure als Verunreinigung enthielt. Die Verunreinigung liess sich bei Auswaschen entfernen. Wir halten es für wahrscheinlich, dass diese saure Verunreinigung Kohlensäure ist und haben die folgende Berechnung unter dieser Annahme durchgeführt.

Wir fanden, dass das Amin ursprünglich etwa 0·6 Molproz., d. h. 0·15 Gewichtsproz. Kohlendioxyd enthalten hatte. Da die Bestimmung des Äquivalentgewichtes mit Methylrot als Indikator ausgeführt wurde, besteht der Fehler, der durch die Anwesenheit des Kohlendioxyds verursacht wird, nur darin, dass Kohlendioxyd als Amin mitgewogen wird. Mit einem Gehalt an Kohlendioxyd von 0·15 Gewichtsproz. muss deshalb die Bestimmung des Äquivalentgewichtes 0·15 % zu hoch ausfallen. Die gefundenen Werte sind im Mittel 0·17 % zu hoch.

Bei der Herstellung der Lösungen sind wir besonders darauf bedacht gewesen, die Verunreinigung der Lösungen durch Kohlendioxyd zu vermeiden. Nach wiederholtem Auswaschen des Amins gelang es uns Lösungen zu bekommen, deren Kohlensäuregehalt kleiner als 1 Molproz. war. Da die Lösungen nicht vollkommen frei

von Aminiumcarbonat waren, wurde der Gehalt an diesem Stoff bei der Berechnung der Dissoziationskonstante berücksichtigt. Da das verwendete Verfahren vielleicht nicht ohne Interesse auch für andere Fälle ist, soll hier eine Beschreibung der Methode folgen.

Die Lösungen wurden in einem Zylinderglas, das mit einem Gummistopfen verschlossen war, hergestellt. Der Gummistopfen war mit Durchbohrungen für Zu- und Ableitungsröhren für Luft und für ein mit Hahn verschliessbares Heberrohr versehen. Eine vierte Durchbohrung, die durch einen Glasstopfen verschliessbar war, ermöglichte die Zugabe von Wasser und Amin.

Vor Beginn einer Messserie wurde das Gefäss zunächst mit $CO_2$- und $NH_3$-freier Luft, dann mit etwa 170 cm³ frisch destilliertem Leitfähigkeitswasser gefüllt. Das Leitfähigkeitswasser war durch Destillation in einem Bourdillon-Apparat in der von Bengough, Stuart und Lee[1]) empfohlenen Form hergestellt.

Nach Umrührung (etwa 20 Minuten) durch Einleiten von reiner Luft wurde das Wasser mittels des Heberrohres in ein ebenfalls mit reiner Luft gefülltes Leitfähigkeitsgefäss hinübergedrückt und die Leitfähigkeit des Wassers sofort bestimmt. Das Leitfähigkeitsgefäss war mit blanken Platinelektroden versehen, seine Kapazität betrug 0·0113, und beim Füllen bis zu einer am Halse befindlichen Marke fasste es 54 cm³. Zum Messen der Leitfähigkeit wurde eine Walzenmessbrücke von Hartmann und Braun verwendet.

Die erste Portion war etwas verunreinigt, nach mehreren nacheinanderfolgenden Füllungen aber wurde die Leitfähigkeit konstant ($\varkappa = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$). Wenn die Bestimmung der Leitfähigkeit beendet war, wurde das Wasser in eine mit reiner Luft gefüllte Flasche hinübergepresst und dort mit 0·01 norm. $NaOH$ und 0·01 norm. $HCl$ aus Mikrobüretten nach der von Bjerrum[2]) angegebenen Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Kohlensäure und Ammoniak in destilliertem Wasser titriert.

Das Zylinderglas wurde wieder mit Leitfähigkeitswasser gefüllt, 1 cm³ Amin dazu gegeben, und alsdann wurde durch 15 Minuten andauerndes Einleiten eines Stromes von reiner Luft eine gesättigte Lösung des Amins im Wasser hergestellt. Um die vollständige Trennung der beiden Phasen (überschüssiges Amin und wässerige Lösung)

---

1) Bengough, G. D., Stuart, J. M. und Lee, A. R., J. chem. Soc. London **130** (1927) 2156. 2) Bjerrum, N., Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **29** (1927) 3.

zu erzielen, war es notwendig, die Mischung mindestens $^1/_2$ Stunde nach beendigter Rührung stehen zu lassen. Während dieser Zeit wurde gereinigte Luft über die Lösung geleitet.

Wenn die Trennung des überschüssigen Amins von der Lösung vollständig war, wurde eine Probe von der unteren wässerigen Lösung ins Leitfähigkeitsgefäss hinübergedrückt und die Leitfähigkeit sofort bestimmt. Der $\varkappa$-Wert war bei diesen Messungen 3 bis $4 \cdot 10^{-5}$, die Eigenleitfähigkeit des Wassers spielte also keine Rolle. Die Widerstandsmessungen wurden stets sowohl mit 1000 Ohm als mit 100 Ohm als Vergleichswiderstand gemacht.

Die im Zylinderglas übrigbleibende Flüssigkeit wurde wieder mit Luft gerührt und nach Stehenlassen eine neue Probe von der unteren wässerigen Schicht zur Untersuchung genommen. Danach wurde so viel von der wässerigen Schicht aus dem Gefäss gedrückt, dass nur ein Zehntel des ursprünglichen Volumens übrigblieb, eine neue Portion Wasser zugesetzt und die ganze Behandlung wiederholt. Durch weitere Erneuerungen (sechs- bis siebenmal) des Wassers in dieser Weise gelang die Herstellung einer so gut wie kohlensäurefreien Lösung.

Aus dem Leitfähigkeitsgefäss wurde die Lösung in eine 100 cm³ fassende Flasche hinübergedrückt und darin in genau derselben Weise wie das reine Wasser titriert. Durch Vergleich der beiden Titrationen bekommt man nicht nur Auskunft über den Amingehalt der Lösung, sondern auch über ihren Gehalt an Carbonat.

Beim Titrieren des Wassers wurde gefunden, dass man für 54 cm³ Wasser + 0·06 cm³ Indikatormischung (0·5 % Phenolphthalein + 0·1 % Methylrot in 98 % igem Alkohol) 0·00 bzw. 0·03, 0·11 und 0·17 cm³ 0·01 norm. *NaOH* verbrauchte, um dieselbe Farbe zu erreichen wie beim Zusatz der gleichen Indikatormenge zu Lösungen, die durch zehnfache Verdünnung aus Puffermischungen nach Sörensen mit $p_H$ bzw. 5, 5·5, 8·5 und 9[1]) hergestellt waren. Diese Mengen *NaOH* stimmen sehr gut mit den von Bjerrum angegebenen theoretischen Werten für reines Wasser überein, denn durch Umrechnen seiner Werte auf die in unserem Versuche benutzten Mengen erhält man 0·00, 0·03, 0·10 und 0·15 cm³ 0·01 norm. *NaOH*.

Werden nun zur Titration der Aminlösung $a_9$ cm³ 0·01 norm. *HCl* verwendet um $p_H \sim 9$ und $a_5$ cm³ um $p_H \sim 5$ zu erreichen, so müsste $a_5$ gleich mit $a_9 + 0·17$ cm³ sein, sofern die Lösung nicht Carbonat ent-

[1]) Nach Bjerrum (loc. cit.) sind die $-\log a_H$-Werte dieser zehnmal verdünnten Lösungen 5·35 bzw. 5.89; 8·71 und 9·08.

hielte und alles Amin an den beiden Titrationsendpunkten als Aminiumion vorläge.

Diese letzte Voraussetzung ist nicht ganz erfüllt. Rechnet man für die Dissoziationskonstante mit einem vorläufigen Wert $p_K = -\log K = 3{\cdot}2$, so ist 1·1 % Amin in undissoziierter Form vorhanden. Hieraus folgt, dass man für eine carbonatfreie Lösung

$$a_5 = a_9 + 0{\cdot}011 \cdot a_5 + 0{\cdot}17 \text{ cm}^3$$

erhalten muss. Sind diese beiden Grössen nicht einander gleich, so ergibt der Unterschied ein Mass für den Carbonatgehalt.

Beim Titrationspunkt $p_H \sim 5$ findet man nach BJERRUM 6 % der Kohlensäure als $HCO_3^-$, den Rest als undissoziierte Säure. Bei $p_H \sim 9$ ist die Kohlensäure zu 93 % in $HCO_3^-$ und 7 % in $CO_3^{2-}$ dissoziiert. Ein Mol Kohlensäure verbraucht also 1·01 Mol $HCl$ beim Titrieren von $p_H \sim 9$ auf $p_H \sim 5$. Ist der Unterschied bei der Titration von 54 cm³ zwischen $a_5$ und $a_9 + 0{\cdot}011 \cdot a_5 + 0{\cdot}17$ gleich $b$ cm³, so muss die Aminlösung $b \cdot 0{\cdot}01/54 \cdot 1{\cdot}01$ Mol Kohlensäure pro Liter enthalten.

Diese Kohlensäure ist in der Aminlösung vor der Titration teils als $CO_3^{2-}$ und teils als $HCO_3^-$ vorhanden. Die Verteilung der Gesamtkohlensäure auf die beiden Ionenformen kann man berechnen, sofern das $p_H$ der Lösung bekannt ist.

Die Hydroxylionenkonzentration der Lösung kann in erster Annäherung berechnet werden, wenn man davon ausgeht, dass die ganze Leitfähigkeit der Lösung von Aminiumhydroxyd verursacht ist. Wird die Äquivalentleitfähigkeit des Aminiumhydroxyds zu 200[1]) geschätzt, so erhält man:

$$[OH^-]_{\text{unkorr}} = (1000/200) \cdot \varkappa_{\text{unkorr}}.$$

Der $p_H$-Wert der Lösung wird dann angenähert:

$$14{\cdot}21 - \log [OH^-]_{\text{unkorr}},$$

wenn das Ionenprodukt des Wassers zu $10^{-14{\cdot}21}$ gesetzt wird[2]). Wird der Wert der Dissoziationskonstante der Kohlensäure gleich $10^{-10{\cdot}36}$ gerechnet[3]), kann die Verteilung der Gesamtkohlensäure der Aminlösung auf die Ionenformen $CO_3^{2-}$ und $HCO_3^-$ durch die Gleichung:

$$\frac{[HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 1 + 10^{p_H - 10{\cdot}36}$$

[1]) Die Äquivalentleitfähigkeit des Hydroxylions ist zu 174 gesetzt. Nach den von H. ULICH (Fortschr. d. Chem., Physik u. physik. Chem. 18, Heft 10 (1926)) angegebenen Werten für andere Aminiumionen ähnlicher Grösse ist die Äquivalentleitfähigkeit des Tri-$n$-butylaminiumions zu 26 geschätzt worden. [2]) BJERRUM, N. und UNMACK, A., Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 9 (1929) Heft 1. [3]) WEIDER, O., unveröffentlicht.

berechnet werden. Die Grösse $[HCO_3^-]+[CO_3^{2-}]$, der Gesamtkohlensäuregehalt, wurde durch die Titration bestimmt. Aus den gefundenen Werten für $[HCO_3^-]$ und $[CO_3^{2-}]$ werden die diesen beiden Ionen entsprechenden Mengen Aminiumion: $2[CO_3^{2-}]+[HCO_3^-]$ berechnet, ferner auch der diesem Gehalt an Aminiumcarbonaten entsprechende Teil der Leitfähigkeit nach folgender Formel:

$$(\Lambda_{AmHCO_3} \cdot [HCO_3^-] + \Lambda_{Am(CO_3)_{1/2}} \cdot 2[CO_3^{2-}]) \cdot 10^{-3}.$$

Um die Berechnung dieses Korrektionsgliedes zu erleichtern, ist für die Äquivalentleitfähigkeit der beiden Carbonaten derselbe Wert (85) angenommen.

Zieht man nun die Leitfähigkeit, die von den Carbonaten stammt, von der totalen Leitfähigkeit ab, so wird die Leitfähigkeit, die durch das Aminiumhydroxyd ($\varkappa_{korr}$) verursacht ist, gefunden, und die wahre Hydroxylionenkonzentration ist nun durch die Gleichung:

$$[OH^-]_{korr} = (1000/200) \cdot \varkappa_{korr}$$

gegeben.

Eine Wiederholung der ganzen Berechnung von $p_H$, $[HCO_3^-]$ und $[CO_3^{2-}]$ mit $[OH^-]_{korr}$ statt $[OH^-]_{unkorr}$ ergibt schliesslich die wahre Zusammensetzung der Lösung.

Der Unterschied zwischen $[OH^-]_{korr}$ und $[OH^-]_{unkorr}$ ist, wenn man von den Messungsergebnissen der ersten Lösungen jeder Versuchsreihe absieht, nur gering.

Man kennt nun alle Grössen, die für eine Berechnung von $K$ notwendig sind. Die Titration bis $p_H \sim 5$ ermittelt die totale Aminkonzentration, und durch die oben beschriebenen Berechnungen wird die Konzentration des Aminiumions gefunden, weil:

$$[AmH^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]_{korr}$$

ist. Man erhält dann zum Schluss:

$$K = \frac{[AmH^+] \cdot [OH^-]_{korr}}{[Am]_{total} - [AmH^+]} = \frac{[AmH^+] \cdot [OH^-]_{korr}}{[Am]}.$$

Es wurden zwei Messserien ausgeführt. Für die erste wurde ein paraffiniertes, für die zweite ein unparaffiniertes Gefäss verwendet.

Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, und die Bedeutung der verschiedenen Kolonnen geht aus der Beschreibung der Berechnungsmethode hervor.

Die ersten vier Lösungen von der Serie im paraffinierten Gefäss wurden nicht in der beschriebenen Weise titriert, und der Kohlensäuregehalt dieser Lösungen ist deswegen nicht mit hinreichender

| Füllung | Portion | $a_5$ cm³ | $a_9 + 0{,}011\,a_5 + 0{,}17$ cm³ | $Am_{total} \cdot 10^4$ | $[CO_2]_{total} \cdot 10^4$ | $\varkappa \cdot 10^5$ | $[OH]_{unkorr} \cdot 10^4$ | $[OH]_{korr} \cdot 10^4$ | $p_H$ | $[HCO_3^-] \cdot 10^4$ | $[CO_3^{2-}] \cdot 10^4$ | $([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]) \cdot 10^4$ | $[AmH^+] \cdot 10^4$ | $[Am] \cdot 10^4$ | $K \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Paraffiniertes Gefäss.** | | | | | | | | | | | | | | | |
| 5 | 1 | 1·19 | 1·16 | 2·20 | 0·055 | 3·50 | 1·75 | 1·71 | 10·44 | 0·025 | 0·030 | 0·085 | 1·80 | 0·40 | 7·7 |
| | 2 | 1·39 | 1·27 | 2·57 | 0·220 | 3·68 | 1·84 | 1·69 | 10·44 | 0·100 | 0·120 | 0·340 | 2·03 | 0·54 | 6·4 |
| 6 | 1 | 1·16 | 1·14 | 2·15 | 0·037 | 3·36 | 1·68 | 1·65 | 10·43 | 0·017 | 0·020 | 0·057 | 1·71 | 0·44 | 6·4 |
| | 2 | 1·15 | 1·14 | 2·13 | 0·018 | 3·42 | 1·71 | 1·70 | 10·44 | 0·008 | 0·010 | 0·028 | 1·73 | 0·40 | 7·3 |
| **Unparaffiniertes Gefäss.** | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | 1·49 | 1·10 | 2·76 | 0·714 | 3·55 | 1·77 | 1·32 | 10·33 | 0·370 | 0·345 | 1·060 | 2·38 | 0·38 | 8·3 |
| 2 | 1 | 1·69 | 1·51 | 3·13 | 0·329 | 4·26 | 2·13 | 1·91 | 10·49 | 0·140 | 0·189 | 0·518 | 2·43 | 0·70 | 6·6 |
| | 2 | 1·70 | 1·52 | 3·15 | 0·329 | 4·30 | 2·15 | 1·93 | 10·50 | 0·138 | 0·191 | 0·520 | 2·45 | 0·70 | 6·7 |
| 3 | 1 | 1·38 | 1·30 | 2·56 | 0·146 | 3·83 | 1·91 | 1·82 | 10·47 | 0·064 | 0·082 | 0·228 | 2·05 | 0·51 | 7·3 |
| | 2 | 1·45 | 1·36 | 2·69 | 0·165 | 3·93 | 1·96 | 1·86 | 10·58 | 0·071 | 0·094 | 0·259 | 2·12 | 0·57 | 6·9 |
| 4 | 1 | 1·00 | 0·97 | 1·85 | 0·055 | 2·99 | 1·49 | 1·46 | 10·38 | 0·027 | 0·028 | 0·083 | 1·54 | 0·31 | 7·3 |
| | 2 | 1·33 | 1·28 | 2·46 | 0·092 | 3·80 | 1·90 | 1·84 | 10·47 | 0·040 | 0·052 | 0·144 | 1·98 | 0·48 | 7·4 |
| 5 | 1 | 1·33 | 1·31 | 2·46 | 0·037 | 3·73 | 1·86 | 1·84 | 10·47 | 0·016 | 0·021 | 0·058 | 1·90 | 0·56 | 6·3 |
| | 2 | 1·37 | 1·32 | 2·54 | 0·092 | 3·70 | 1·85 | 1·79 | 10·46 | 0·041 | 0·051 | 0·143 | 1·93 | 0·61 | 5·7 |
| 7 | 1 | 1·30 | 1·29 | 2·41 | 0·018 | 3·68 | 1·84 | 1·83 | 10·47 | 0·008 | 0·010 | 0·028 | 1·86 | 0·55 | 6·2 |
| | 2 | 1·31 | 1·30 | 2·43 | 0·018 | 3·70 | 1·85 | 1·84 | 10·47 | 0·008 | 0·010 | 0·028 | 1·87 | 0·56 | 6·1 |
| | 3 | 1·33 | 1·32 | 2·44 | 0·018 | 3·71 | 1·85 | 1·84 | 10·47 | 0·008 | 0·010 | 0·028 | 1·87 | 0·57 | 6·0 |

Genauigkeit bekannt. Deshalb sind die Resultate dieser Titrationen nicht in der Tabelle aufgenommen.

Die Werte der sechsten Füllung der zweiten Serie sind auch nicht in der Tabelle eingetragen, weil an den Elektroden des Leitfähigkeitsgefässes dann eine so starke Schicht von Amin festhaftete, dass Luftblasen, die sich in den schmalen Zwischenraum der Elektroden festsetzten, nicht entfernt werden konnten. Vor den Messungen der siebenten Füllung wurden deshalb die Elektroden mit Chromsäure gereinigt.

Wird nun aus den Versuchen, in welchen der $CO_2$-Gehalt so gering war, dass die Differenz $[OH^-]_{\text{unkorr}} - [OH^-]_{\text{korr}} \leqq 0{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$ war, der Mittelwert genommen, so ergibt sich als Resultat der Bestimmungen:

$$K = 6{\cdot}7\ (\pm 0{\cdot}6) \cdot 10^{-4} \text{ oder } p_K = 3{\cdot}17.$$

Eine Bestimmung der Dissoziationskonstante des Tri-$n$-butylamins ist, wie früher erwähnt, von Hall und Sprinkle ausgeführt worden. Sie bestimmten die Säuredissoziationskonstante des Aminiumions: $K_s = a_H \cdot \frac{[Am]}{[AmH^+]}$ durch elektrometrische Messung des $p_H$ in einer Mischung gleicher Teile Aminiumsalz und Amin. Die Wasserlöslichkeit des Tri-$n$-butylamins ist aber so gering, dass eine Messung in dieser Weise in rein wässeriger Lösung nicht möglich war. Sie haben deswegen den $p_{K_s}$-Wert für Wasser durch Extrapolation von Messungen in drei verschiedenen Alkohol—Wasser-Mischungen (etwa 25, 40 und 60% Alkohol) bestimmt. Bei 25° fanden sie $p_{K_s} = 9{\cdot}93$ und für den Temperaturkoeffizienten den Wert $-0{\cdot}021$.

Die Relation zwischen der von uns bestimmten Konstante $K$ und $K_s$ ist dadurch gegeben, dass $K \cdot K_s = K_w$ ist, worin $K_w$ das Ionenprodukt des Wassers ist. Der Wert von $p_{K_s}$, der bei 18° unserem $p_K$-Wert entspricht, ergibt sich aus:

$$p_{K_s} = 14{\cdot}21 - 3{\cdot}17 = 11{\cdot}04.$$

Unter Anwendung des Temperaturkoeffizienten von Hall und Sprinkle errechnet sich für 25°:

$$p_{K_s} = 11{\cdot}04 - 0{\cdot}15 = 10{\cdot}89.$$

Wie man sieht, besteht ein Unterschied von $0{\cdot}96$ $p_H$-Einheiten zwischen dem Wert von Hall und Sprinkle und dem von uns gefundenen. Vergleichen wir indessen unsere Konstante mit den von Hall und Sprinkle für andere Amine gefundenen $p_{K_s}$-Werte, so kommen wir zu der Ansicht, dass unser Wert der wahrscheinlichere ist.

Die genannten Verfasser untersuchten nämlich, welche Wirkung die Substitution von 1, 2 und 3 Wasserstoffatomen im Ammoniak durch Alkylradikale auf den $p_{K_s}$-Wert ausübt und kamen zu folgenden Ergebnissen:

| | $NH_2R$ | $NHR_2$ | $NR_3$ |
|---|---|---|---|
| $p_{K_s}$ für $R = CH_3$ | 10·64 | 10·71 | 9·80 |
| $C_2H_5$ | 10·67 | 10·98 | 10·74 |
| $n$-$C_3H_7$ | 10·58 | 10·91 | 10·65 |
| $n$-$C_4H_9$ | 10·61 | 11·31 | 9·93 |

Der Unterschied beim Übergang von $NH(C_4H_9)_2$ zu $N(C_4H_9)_3$ scheint uns abnorm gross im Vergleich mit dem entsprechenden Unterschied für $R = C_3H_7$ oder $R = C_2H_5$. Wird dagegen unser $p_{K_s}$-Wert angenommen, so erhält man viel bessere Übereinstimmung in den $p_{K_s}$-Differenzen: für $C_2H_5$ 0·24, für $C_3H_7$ 0·26 und für $C_4H_9$ 0·42 (statt Hall und Sprinkle 1·38).

Die Ursache dieser Abweichung ist vielleicht darin zu suchen, dass Hall und Sprinkle ihren Wert für Tri-$n$-butylamin durch Messung in Alkohol—Wasser-Mischungen erhalten haben, während alle ihre übrigen hier zitierten $p_{K_s}$-Werte durch Messen in rein wässerigen Lösungen bestimmt wurden.

Kopenhagen, Chem. Lab. d. kgl. tierärztl. u. landwirtsch. Hochschule.

## Bücherschau.

**Chemisch-technische Entwicklung auf dem Gebiete der Kohlenwasserstofföle 1928 bis 1932.** Herausgegeben vom Chefredakteur des Chemischen Zentralblattes Dr. M. Pflücke, bearbeitet an Hand der internationalen Zeitschriften und Patentliteratur unter Mitwirkung von Fachgenossen von Dipl.-Ing. Carl Walther. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. L. Ubbelohde, Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Mineralölforschung. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. XX, 695 S. 38 Abb. im Text. Geh. 58.— RM., geb. 60.— RM.

Das Werk ist die Fortsetzung des die Jahre 1921 bis 1927 umfassenden I. Fortschrittsberichtes, der unter dem Titel „Leichte Kohlenwasserstofföle" aus der Feder M. Naphtalis im gleichen Verlage erschien. Es ist entstanden in enger Anlehnung an die Referate des Chemischen Zentralblattes, die das Gebiet der Kohlenwasserstofföle für die genannten Jahre zum Gegenstand haben. Die entsprechenden Zitate des Zentralblattes sind bei jedem Referat angegeben.

Die neuesten Arbeiten über die wissenschaftliche Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Erdöl und seinen Produkten, sowie die jüngsten technischen Erfahrungen und Verbesserungen seiner Gewinnung, Verarbeitung und Verwertung sind mit erstaunlicher Vollständigkeit nach den Originalarbeiten referiert worden. Von besonderem Werte ist die Darstellung solcher Gebiete, die eine geradezu stürmische Forscher- und Erfindertätigkeit aufzuweisen haben und darum der ordnenden Hand des Referenten an erster Stelle bedürfen. Krack- und Hydrierungsverfahren seien hier besonders genannt. Dabei kommt der Behandlung der Spaltungsverfahren gesteigerte Bedeutung zu, insofern als diese in der Fachliteratur unsers erdölarmen Landes im Gegensatz zur amerikanisch-englischen nur relativ geringe Beachtung gefunden haben, während andererseits die Hydrierungen und ihre technische Durchführung Grosstaten deutscher Pionierarbeit waren.

In Deutschland dient das Werk einem aktuellen Bedürfnis: einerseits fehlt bis heute bei uns eine Referatensammlung des gesamten Erdölgebietes, wie sie z. B. der englischen Sprachwelt längst in der Form der Abstracts of the Journal of the Institution of Petroleum Technologists laufend zu Gebote steht; andererseits verlangt das wachsende Interesse weiter Kreise der Wirtschaft, Wissenschaft und Industrie am Aufbau einer heimischen Ölindustrie nach einer systematischen Zusammenstellung der Zeitschriften- und Patentliteratur.

Aber auch die Fachleute ausserdeutscher Länder werden in dem Werk eine willkommene Zusammenfassung der Weltliteratur finden, die wegen ihrer übersichtlichen Systematik den Charakter eines Nachschlagewerks trägt, das eine schnelle Orientierung über Spezialfragen ermöglicht.

Im besonderen sind zu erwähnen die den einzelnen Kapiteln vorangestellten knappen, aber instruktiven Einleitungen, die dem Werke den Charakter eines geschlossenen Ganzen verleihen und dem Fernerstehenden durch Bild und Text die willkommene Möglichkeit zur einführenden Orientierung geben. Gerade diese

Einleitungen dürften dem Buch über die Fachwelt hinaus einen grösseren Leserkreis schaffen. Auf ein Personenverzeichnis ist unter Hinweis auf das Register des Zentralblattes verzichtet worden; aber ein ausgezeichnetes Sachregister von fast 30 Seiten erleichtert das Zurechtfinden in dem umfangreichen Werke. Das Geschick der Verfasser verrät sich in der unmittelbaren Zusammenstellung widerstreitender Ansichten verschiedener Autoren, sowie in gelegentlichen Hinweisen auf Fehlendes, das zu erwähnen wesentlich gewesen wäre. Dennoch bleibt der Charakter eines Fortschrittberichtes ohne persönliche Stellungnahme der Referenten gewahrt.

Für den technisch orientierten Fachmann wird die angehängte Patentsammlung von grossem Werte sein. Die laufende Bezugnahme auf den eigentlichen Text des Buches gibt Information über den Inhalt dieser Patente. Störend wirkt in allerdings seltenen Fällen die Übernahme amerikanischer Masseinheiten (Zoll, Druck in Pfunden), obwohl auch hier das Bestreben obgewaltet hat, die internationalen Einheiten zu gebrauchen.

Wer irgendwie mit den Problemen der Kohlenwasserstofföle in Wissenschaft oder Technik zu tun hat, dem wird das Buch eine willkommene Bereicherung seiner Bibliothek sein. In den Öl- und Kohlelaboratorien der Welt wird das Werk wie die für spätere Jahre in Aussicht gestellten Fortsetzungen der Sammlung einen dauernden Platz finden. *G. R. Schultze.*

**Fuss, V., Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen.** Berlin: J. Springer 1934. VIII, 219 S. 203 Abb. und 4 Tafeln. 21.— RM., geb. 22.50 RM.

Das Buch von Fuss soll in erster Linie ein Lehr- und Hilfsbuch bei der Untersuchung und Entwicklung von Aluminiumlegierungen in der Technik sein, doch ist es zweifellos auch für den mehr wissenschaftlich interessierten von Wert. Den Hauptinhalt des Werkes bildet eine Darstellung des Gefügeaufbaues aller bisher untersuchten Zwei- und Dreistoffsysteme des Aluminiums. Die Erläuterung der Zustandsdiagramme wird dabei durch Wiedergabe zahlreicher Schliffbilder wirksam unterstützt. Weiterhin wird die Rekristallisation von Rein-Aluminium und der Legierungen in besonderen Kapiteln behandelt.

Die technische Entwicklung der Aluminiumlegierungen ist in erster Linie durch die Auffindung der aushärtbaren (vergütbaren) Legierungen ermöglicht worden. So ist es verständlich, dass die die Aushärtung betreffenden Fragen in allen Teilen des Buches eine wichtige Rolle spielen, obwohl die Aushärtung sich gerade im Schliffbild nicht bemerkbar macht. Den Untersuchungen über das Wesen des Aushärtungsvorganges ist ein besonderes Kapitel gewidmet, das allerdings durch die allzu ausführliche Aufzählung zahlreicher Einzelergebnisse etwas unklar wirkt, andererseits aber auch zeigt, dass das Problem der Aushärtung noch keineswegs als gelöst angesehen werden kann.

Im Gefüge der Aluminiumlegierungen spielen intermediäre Kristallarten eine grosse Rolle. Es wäre angebracht gewesen, wenn der Verfasser gelegentlich darauf hingewiesen hätte, dass diese intermetallischen Verbindungen (soweit man sie überhaupt als solche bezeichnen kann) keine Verbindungen im üblichen, chemischen Sinne sind. Keineswegs ist es jedoch möglich, von der sich in Verbindungsbildung zeigenden, heteropolaren und der sich in Mischkristallbildung äussernden homöopolaren Verwandtschaft der Metalle zu sprechen (S. 172).

Von diesen und einigen anderen kleinen Mängeln abgesehen, lässt die Darstellung erkennen, dass der Verfasser den Stoff von der wissenschaftlichen wie von der technischen Seite her, vielfach auf Grund eigener Arbeiten, beherrscht. Auch das Schrifttum ist weitgehend berücksichtigt. Abschliessend lässt sich sagen, dass das Buch jedem, der in Wissenschaft oder Technik mit der Untersuchung von Aluminiumlegierungen zu tun hat, bestens empfohlen werden kann.

*G. Wassermann.*

**Haas, A., Materiewellen und Quantenmechanik.** 4. und 5. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1934. 299 S. Brosch. 7.— RM., geb. 7.80 RM.

Durch seine früheren Auflagen ist dieses Buch in weitesten Kreisen so bekannt geworden, dass auf eine Besprechung des gesamten Inhaltes verzichtet werden kann. Es mögen nur die reichhaltigen Ergänzungen besprochen werden, die notwendig waren, um den heutigen Stand der Forschung zu berücksichtigen.

Die schon vorhandene Darstellung der Diracschen Theorie des Elektrons ist durch die „Löcher-Theorie" des Positrons ergänzt worden. Ferner ist der ganze Problemkreis dargestellt worden, der sich aus der Behandlung der Metallelektronen mit Hilfe der Fermi-Statistik ergibt: Paramagnetismus der Metalle, Gesetze der heissen und kalten Elektronenemission, Beziehungen zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit, sowie thermoelektrische und thermomagnetische Effekte. Es ist erfreulich, dass auch in dieser Erweiterung der Verfasser das Prinzip einer möglichst elementaren Darstellung verfolgt hat. *Förster.*

---

## An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.